Untersuchungen zur Festkörperreaktion zwischen CdTe und HgSe

Albert Kalb

1941

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546016_0007

Untersuchungen zur Festkörperreaktion zwischen CdTe und HgSe

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von Albert Kalb
1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Erster Berichterstatter: Univ.Doz. Dr.V.Leute
Zweiter Berichterstatter: Prof.Dr.G.-M. Schwab
Tag der mündlichen Prüfung: 17.11.71

Meiner Mutter
in Dankbarkeit
gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1969 bis Juli 1971 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Herrn Univ.Doz. Dr.V.Leute,
der das Thema dieser Arbeit anregte, möchte ich sehr herzlich danken für seine stete Hilfsbereitschaft und die wertvollen Hinweise und Diskussionen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Dem Leibniz-Rechenzentrum der Technischen Universität München bin ich für die Überlassung von Rechenzeit zu großem Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung und Problemstellung	1
B. Interdiffusion in den am Reaktionsgeschehen beteiligten Mischphasen ...	2
I. Allgemeines über Meßmethoden und Auswertverfahren ...	2
II. Allgemeines zur Interpretation der Meßergebnisse ...	10
III. Interdiffusion im System CdTe-HgTe ...	17
IV. Interdiffusion im System HgSe - HgTe ...	25
V. Interdiffusion im System CdSe - HgSe ...	31
VI. Vergleichende Betrachtungen zur Interdiffusion ...	37
C. Doppelte Umsetzung zwischen CdTe und HgSe ...	40
I. Doppelte Umsetzung bei 400°C bei reiner Kationendiffusion ...	41
II. Doppelte Umsetzung zwischen CdTe und HgSe(Hg) ...	48
III. Doppelte Umsetzung zwischen CdTe und HgSe(Se) ...	71
D. Zur Bergaufdiffusion ...	86
I. Phänomenologische Betrachtung ...	86
II. Atomistische Betrachtung ...	88
III. Ausbildung eines Kationenleerstellengradienten ...	93
E. Zusammenfassung ...	94
Literaturverzeichnis ...	99

A. Einleitung und Problemstellung

Reaktions- und Diffusionsvorgänge in Festkörpern werden in zunehmendem Maße mit analytischen Methoden der Mikrochemie untersucht (z.B. Mikrosonde). Dadurch wird es möglich, manche in der früheren Pulverreaktions - Chemie der Spekulation überlassenen Vorgänge bei Feststoffreaktionen durch eindeutige Meßdaten zu klären.

In der vorliegenden Arbeit wird der Reaktionsablauf bei der doppelten Umsetzung zwischen CdTe und HgSe untersucht. Qualitative und quantitative Aufschlüsse über die Reaktionsprodukte werden mit Hilfe des Elektronenstrahlmikroanalysators, genannt Mikrosonde, gewonnen. Zur Klärung der Reaktionsmechanismen tragen Interdiffusionsmessungen an den bei der doppelten Umsetzung beteiligten Substanzen bei.

Der einfachste Mechanismus für eine doppelte Umsetzung im festen Zustand zwischen CdTe und HgSe ist ein Austausch der Kationen Cd und Hg durch Diffusion:

$$CdTe + HgSe \dashrightarrow CdSe + HgTe$$

Als Produktphasen erhält man dann je nach Mischbarkeit der vier Chalkogenide untereinander eine oder mehrere Phasen. Wegen der praktisch völligen Mischbarkeit von CdSe und HgSe bzw. CdTe und HgTe erhält man z.B. folgende Schichten:

$$CdTe - (Cd,Hg)Te - HgTe \underset{PG}{\|} CdSe - (Cd,Hg)Se - HgSe$$

mit einer Phasengrenze (PG) zwischen der Selenid- und der Telluridphase.
Überlagert sich dieser Kationendiffusion eine Anionendiffusion von Se und Te, dann komplizieren sich die Verhältnisse wesentlich, da man es nun nicht mehr mit einem quasibinären, sondern bestenfalls mit einem quasiternären System zu tun hat.
Bisher wurden fast ausschließlich doppelte Umsetzungen mit quasibinären Phasen untersucht. Es ist das Ziel dieser Arbeit eine doppelte Umsetzung bei Diffusion von mehr als zwei Komponenten zu untersuchen.

B. Interdiffusion in den am Reaktionsgeschehen beteiligten Mischphasen

Der Ablauf der Reaktion zwischen festen Stoffen wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt:

1.) Durch die Diffusionsgeschwindigkeit der reagierenden Partner in den beteiligten Phasen und
2.) durch die Gleichgewichtskonzentrationen an den Phasengrenzen zwischen den reagierenden Partnern.

Es ist daher notwendig, zunächst die Interdiffusion innerhalb der für die doppelte Umsetzung in Frage kommenden vier Mischkristallsysteme (Cd,Hg)Se, (Cd,Hg)Te, Hg(Se,Te) und Cd(Se,Te) bei den Reaktionstempersturen der doppelten Umsetzung zu untersuchen.
Am System Cd(Se,Te) sind derartige Messungen bereits durchgeführt worden (/1/,S.60).

I. Allgemeines über Meßmethoden und Auswertverfahren

1. Das Arbeiten mit dem Elektronenstrahlmikroanalysator

Die Mikrosonde (Type: JXA - 3A Jeol) ist ein elektronenoptisches Gerät, das es erlaubt mit Hilfe der Mikroröntgenfluoreszenzanalyse quantitative und qualitative Aufschlüsse über die chemische Zusammensetzung von Probenoberflächen - bis herab zu etwa 1 μm^2 - zu erhalten.
Die Beschleunigungsspannung für den Elektronenstrahl wird zu 20 kV gewählt. Die verwendeten charakteristischen Röntgenlinien und Spektrometerkristalle sind:

Cd L_α 1.Ordnung	Quarzkristall
Hg L_α 1. Ordnung	LiF-Kristall
Se K_α 1.Ordnung	LiF-Kristall
Te L_α 1.Ordnung	Quarzkristall

Es wird folgendes Meßverfahren angewendet:

Linescanning:
Bewegt man die Probe bei feststehendem Elektronenstrahl unter diesem hinweg längs einer Geraden senkrecht zur Reaktionszone, so ändern sich die Intensitäten der registrierten Röntgenlinien

entsprechend der chemischen Zusammensetzung längs dieser Geraden. Diese Intensitätsänderungen, die mit Hilfe von Eichmessungen (Abb. 1,2) den Massenkonzentrationsänderungen bestimmter Elemente zugeordnet werden können (vergleiche Auswertung der Profile B I 2), werden von einem Schreiber als sog. Linescanning - Profile registriert (Abb. 3). Gleichzeitig mit diesen Linescanning - Profilen wird der Probenstrom registriert; das ist derjenige Teil des Elektronenstrahlstromes, der über die Probe zur Erde abfließt. Der Verlauf des Probenstromes längs der Ortskoordinate des Linescanning - Profiles ist von der mittleren Kernladungszahl der vom Elektronenstrahl überstrichenen Probenstellen abhängig und kann daher zu Aussagen über die Reaktionszonen herangezogen werden. Insbesondere ist es möglich, anhand des Probenstromes Linescanning - Profile der verschiedenen Elemente ein und derselben Reaktionszone einander zuzuordnen.

2. Auswertung der Linescanning - Profile

a. Eichmessungen

Eichmessungen an der Mikrosonde sind notwendig, um die Beziehung zwischen der Intensität einer für ein bestimmtes Element charakteristischen Röntgenlinie und der Massenkonzentration dieses Elementes in der Probe festzustellen. Zu diesem Zweck stellt man eine Mischphase von z.B. CdSe und HgSe mit definierter Massenkonzentration an CdSe (c^{def}_{CdSe}) durch Abwiegen her:

$$(1) \qquad c^{def}_{CdSe} = \frac{m_{CdSe}}{m_{CdSe} + m_{HgSe}}$$

Wenn sich nach dem Tempern (500°C) eine homogene Mischphase gebildet hat, wird in der Sonde die Massenkonzentration an CdSe (c^{M}_{CdSe}) gemessen, indem man die Röntgenintensität der CdL_α - Linie im reinen CdSe ($I^{CdSe}_{CdL_\alpha}$) mit der Intensität derselben Linie in der Mischphase ($I^{M}_{CdL_\alpha}$) vergleicht:

$$(2) \qquad \frac{I^{M}_{CdL_\alpha}}{I^{CdSe}_{CdL_\alpha}} =: c^{M}_{CdSe}$$

Im allgemeinen ist dieses c^{M}_{CdSe} nicht gleich dem c^{def}_{CdSe}, denn, da nach /1/ S.31 gilt

(3) $I^{CdSe}_{CdL_\alpha} = I^{Cd}_{CdL_\alpha} \cdot F^{C}_{1} \cdot F^{C}_{2} \cdot F^{C}_{3} \cdot c^{CdSe}_{Cd}$ und

(4) $I^{M}_{CdL_\alpha} = I^{Cd}_{CdL_\alpha} \cdot F^{M}_{1} \cdot F^{M}_{2} \cdot F^{M}_{3} \cdot c^{M}_{Cd}$,

folgt aus der Definition (2) für c^{M}_{CdSe}:

(5) $$c^{M}_{CdSe} = \frac{I^{M}_{CdL_\alpha}}{I^{CdSe}_{CdL_\alpha}} = F \cdot c^{def}_{CdSe}$$

mit $$F = \frac{F^{M}_{1} \cdot F^{M}_{2} \cdot F^{M}_{3}}{F^{C}_{1} \cdot F^{C}_{2} \cdot F^{C}_{3}}$$ und

F^{i}_{1} = Atomnummernkorrektur im Medium i = Mischphase(M) bzw. CdSe

F^{i}_{2} = Absorptionskorrektur im Medium i = Mischphase(M) bzw. CdSe

F^{i}_{3} = Sekundärfluoreszenzkorrektur im Medium i = Mischphase(M) bzw. CdSe

$I^{Cd}_{CdL_\alpha}$ = CdL_α - Intensität in reinem Cd

Die Atomnummernkorrektur F^{i}_{1} berücksichtigt, daß Rückstreuanteil und Ionisierungsvermögen der eingestrahlten Elektronen von der mittleren Kernladungszahl des Mediums i abhängen.
Die Absorptionskorrektur F^{i}_{2} trägt dem Umstand Rechnung, daß die in der Probe i erzeugte Röntgenstrahlung in derselben eine Abschwächung durch Absorption erfährt.
Die Sekundärfluoreszenzkorrektur F^{i}_{3} berücksichtigt, daß die primär erzeugte Intensität der zu messenden Linie durch Sekundärfluoreszenz erhöht wird, wenn gleichzeitig in der Probe eine Linie angeregt wird, deren Wellenlänge kürzer als die Absorptionskante des zu messenden Elementes ist.

Nach (5) gilt $c^{M}_{CdSe} = c^{def}_{CdSe}$ nur dann, wenn $F = 1$. Die Abweichungen der gemessenen Konzentration (2) von der wirklichen Konzentration (1), die durch $F \neq 1$ ausgedrückt werden, können durch Eichmessungen festgestellt werden, indem man

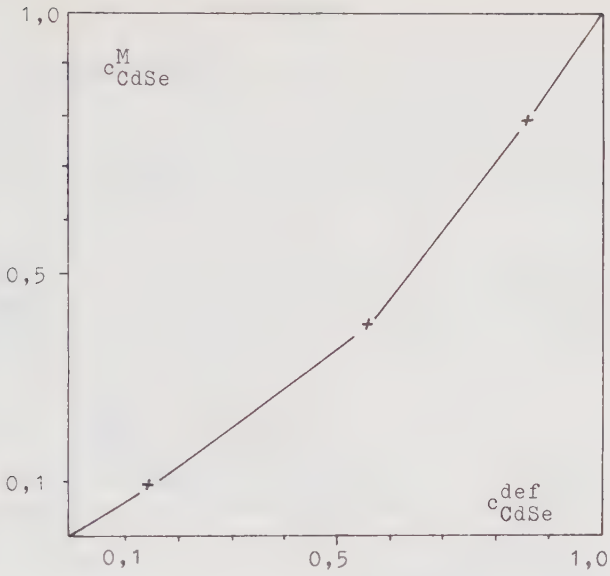


Abb.1: Eichkurve für die Bestimmung der CdSe - Massenkonzentration in (Cd,Hg)Se mit der Mikrosonde, berechnet aus CdL_{α} - Intensitäten

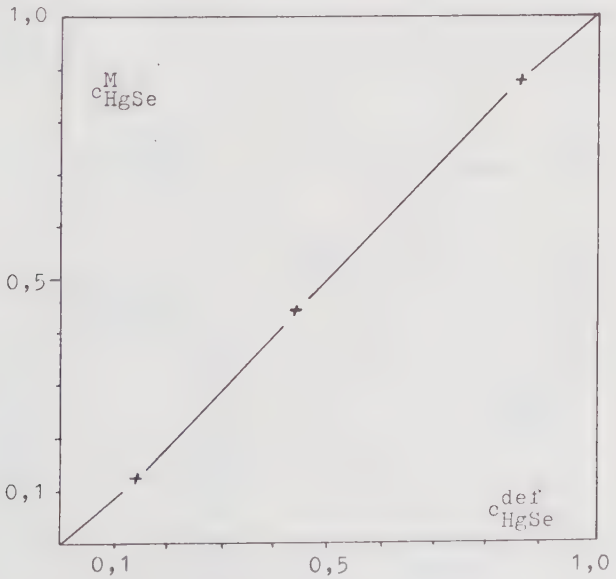


Abb.2: HgSe - Massenkonzentration in (Cd,Hg)Se. Eichkurve zur Überprüfung der Gleichung (6). Die Konzen-

Abb.3: Geglättete Linescanning - Profile zur Interdiffusion

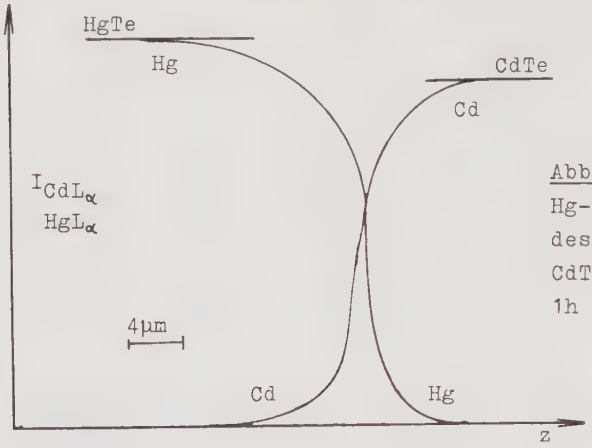


Abb.3a:
Hg- und Cd-Profile des Systems CdTe-HgTe nach 1h bei 450°C

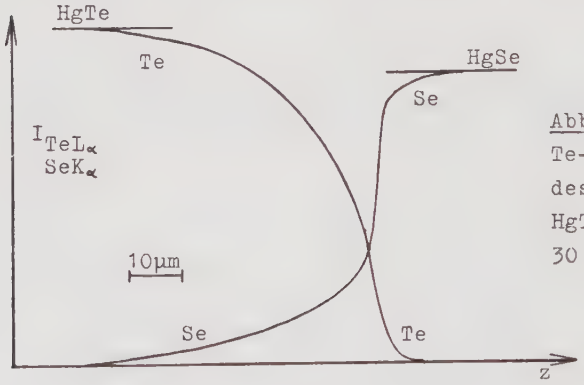


Abb.3b:
Te- und Se-Profile des Systems HgTe-HgSe nach 30 min bei 450°C

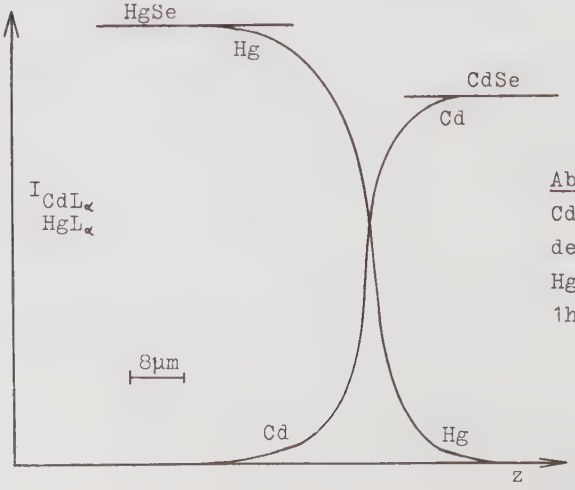


Abb.3c:
Cd- und Hg-Profile des Systems HgSe-CdSe nach 1h bei 450°C

für mehrere vorgegebene c^{def}_{CdSe} - Werte die c^{M}_{CdSe} - Werte in der Sonde mißt. Es ergibt sich so die Eichkurve der Abb. 1, die zeigt, daß der Faktor F deutlich von eins abweicht.
Mit Hilfe von Abb. 1 können nun Linescanning - Profile ($I_{CdL_\alpha}(z)$ - Profile) in Konzentrationsprofile ($c_{CdSe} = c_{CdSe}(z)$) umgerechnet werden.
Die Eichkurve für die HgSe - Massenkonzentrationen in den (Cd,Hg)Se Mischphasen ist in Abb. 2 wiedergegeben; hierfür gilt analog den obigen Überlegungen:

$$(6)\quad c^{M}_{HgSe} := \frac{I^{M}_{HgL_\alpha}}{I^{HgSe}_{HgL_\alpha}} = F' \cdot c^{def}_{HgSe}$$

Wie aus der Eichkurve der Abb. 2 ersichtlich, ist in diesem Fall $c^{M}_{HgSe} \approx c^{def}_{HgSe}$ d.h. $F' \approx 1$.

b. Berechnung des konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten D(c) aus den Konzentrationsprofilen (c = c(z))

Das bei F.J.A. den Broeder /2/ angegebene modifizierte Boltzmann - Matano Verfahren (/3/ S.30) liefert für D(c):

$$(7)\quad D(c(z^*)) = \left(2t \left.\frac{\partial c}{\partial z}\right|_{z=z^*}\right)^{-1} \left[(1-y^*)\int_{-\infty}^{z^*}(c(z)-c(-\infty))\,dz + y^*\int_{z^*}^{+\infty}(c(+\infty)-c(z))\,dz\right]$$

wobei $y^* = \frac{c(z) - c(-\infty)}{c(+\infty) - c(-\infty)}$

t = Temperzeit in Sekunden
z = Ortskoordinate in cm
z^* ist der jeweilige Ort, an dem $D(c(z^*))$ berechnet werden soll.

Erstreckt sich das Konzentrationsprofil über den gesamten Konzentrationsbereich von c = 0 bis c = 1, so gilt:

$c(-\infty) = 0$ und $c(+\infty) = 1$.

Damit vereinfacht sich Gleichung (7) zu:

$$(7a)\quad D(c(z^*)) = \left(2t \left.\frac{\partial c}{\partial z}\right|_{z=z^*}\right)^{-1} \left[(1-c(z^*))\int_{-\infty}^{z^*}c(z)\,dz + c(z^*)\int_{z^*}^{+\infty}(1-c(z))\,dz\right]$$

Da die Funktion c = c(z) nicht explizit bekannt ist, läßt sich Gleichung (7a) nur numerisch lösen und wird daher für einen Rechenautomaten programmiert. Zu diesem Zweck definiert man den Ort z = 0 ("Anfang" des Konzentrationsprofils) derart, daß

$$\int_{z=-\infty}^{z=0} c(z)\, dz = 0$$

und den Ort z_E ("Ende" des Konzentrationsprofils) so, daß

$$\int_{z=z_E}^{z=+\infty} (1 - c(z))\, dz = 0.$$

Damit erhält (7a) die leicht programmierbare Form:

$$(7b)\quad D(c(z^*)) = \left(2t \left.\frac{\partial c}{\partial z}\right|_{z=z^*}\right)^{-1} \left[(1-c(z^*)) \int_0^{z^*} c(z)\,dz + c(z^*) \int_{z^*}^{z_E} (1-c(z))\,dz\right]$$

Das Broeder - Verfahren wird dem Boltzmann - Matano - Verfahren insofern für die Programmierung vorgezogen, als die Rechenzeiten wesentlich kürzer sind. Außerdem lassen sich die Konzentrationsprofile durch Stützwerte genauer approximieren, wenn über die Ortskoordinaten z integriert wird, als wenn - wie beim Boltzmann - Matano - Verfahren - über die Konzentrationskoordinaten c integriert wird.

Die aus (7b) erhaltenen Diffusionskoeffizienten (D^c) sind massenkonzentrationsbezogene Diffusionskoeffizienten. In manchen Fällen ist es praktischer Diffusionskoeffizienten zu verwenden, die sich auf Molenbrüche (x) beziehen (D^x). Es gilt die Umrechnungsformel /4/ für z.B. CdSe - HgSe:

$$(8)\quad D^x = D^c \left(\frac{c_{CdSe}}{M_{CdSe}} + \frac{c_{HgSe}}{M_{HgSe}}\right)^2 \cdot M_{CdSe} \cdot M_{HgSe}$$

3. Vorbehandlung der verwendeten Substanzen

Es werden durchweg käufliche Substanzen verwendet, deren Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung durch folgende Behandlung definiert eingestellt wird:

HgSe(Hg) - Quecksilbergesättigtes HgSe:

99,999 % reines HgSe wird bei 400°C so lange in einer Glasampulle in Hg - Dampf getempert, bis sich sicher ein Gleichgewicht HgSe - Hg eingestellt hat (/5/ und /6/).

HgSe(Se) - Selengesättigtes HgSe:

99,999 % reines HgSe wird bei 400°C in einer Glasampulle in Se - Dampf getempert. Nach etwa zwei Tagen hat sich sicher Gleichgewicht zwischen HgSe und Se eingestellt (/5/ u. /6/).

HgTe :

99,999 % reines HgTe wird wie HgSe(Hg) mit Hg behandelt.

CdTe :

CdTe puriss. wird zunächst durch Sublimation gereinigt, um Te - Ausscheidungen und vorhandene Oxide zu beseitigen. Sodann werden aus diesem Material Kristalle aus der Schmelze gezüchtet.
Diese Kristalle werden anschließend wieder pulverisiert.

CdSe :

Käufliches CdSe (ultrarein) enthält Selenausscheidungen. Um diese zu beseitigen, wird CdSe in eine evakuierte Quarzampulle eingeschmolzen und 22 Stunden bei 650°C getempert; dabei befindet sich die Ampulle in einem Temperaturgradienten derart, daß CdSe auf 650°C gehalten wird (nach /7/), während sich am kühleren Teil der Ampulle bei etwa 200° - 300°C das aus dem CdSe austretende Se niederschlägt.

Es wird bei allen Untersuchungen (Interdiffusion und doppelte Umsetzung) stets mit Preßlingen polykristalliner Substanzen gearbeitet. Bei Verwendung von Einkristallen für die Bestimmung von Interdiffusionskoeffizienten würde man vermutlich allgemeiner gültige Ergebnisse erzielen, da aber die zu messenden Interdiffusionskoeffizienten in erster Linie für die Klärung der doppelten Umsetzung zwischen CdTe- und HgSe-Preßlingen notwendig sind, müssen die Interdiffusionsmessungen ebenfalls zwischen polykristallinen Preßlingen durchgeführt werden. Der Grund, warum die doppelte Umsetzung mit Preßlingen polykristalliner Substanzen ausgeführt wird, liegt darin, daß die Reaktionsprodukte der doppelten Umsetzung auch dann polykristallin vorliegen - besonders bei gleichzeitiger Anionen- und Kationeninterdiffusion -, wenn als Ausgangssubstanzen Einkristalle eingesetzt werden.

Verwendet man für die doppelte Umsetzung und für die Interdiffusionsmessungen polykristalline Substanzen, braucht man daher Änderungen der Morphologie nicht zu berücksichtigen.

II. Allgemeines zur Interpretation der Meßergebnisse der Interdiffusionsversuche

1. Feststellungen über den Diffusionsmechanismus in einem System mit Hilfe der Größen D_o, ΔS und ΔQ

Für Zwischengitterdiffusion (ZD) in einem kubischen Gitter gilt für den Diffusionskoeffizienten folgender Zusammenhang (/3/S.61):

$$D = \left[g.a_o^2.w.\exp\frac{\Delta S_m}{R}\right] \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \qquad (9)$$

g = geom.Faktor; $g \approx 1$ für kubisch flächenzentrierte Gitter /8/

a_o = kubische Gitterkonstante

w = Schwingungsfrequenz eines Atoms an einer

Stelle im Gitter, wo es sich im Gleichgewichtszustand befindet; diese Frequenz entspricht in etwa (/3/ S.60) der Debye-Frequenz.

$\Delta S = \Delta S_m$ = Aktivierungsentropie für die Wanderung

$\Delta H = \Delta H_m$ = Aktivierungsenthalpie für die Wanderung

Der Ausdruck in eckigen Klammern ist in erster Näherung temperaturunabhängig und wird allgemein mit D_o bezeichnet:

$$(10) \qquad D_o^{ZD} = a_o^2 . w . \exp \frac{\Delta S_m}{R} ,$$

wobei g = 1 gesetzt wurde.

Für die Diffusion über Leerstellen im Gitter gilt für D /3/:

$$(11) \qquad D = a_o^2 . w . \exp \frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{R} \exp - \frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{RT}$$

$$=: D_o . \exp - \frac{\Delta Q}{RT} , \text{ mit}$$

$$(12) \qquad D_o^{LD} = a_o^2 . w . \exp \frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{R}$$

LD = Leerstellendiffusion

ΔS_f = Bildungsentropie für Leerstellen

ΔH_f = Bildungsenthalpie für Leerstellen

$\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_m$ = Aktivierungsentropie für die Diffusion über Leerstellen

$\Delta Q = \Delta H_f + \Delta H_m$ = Aktivierungsenthalpie für die Diffusion über Leerstellen

Nach H.B. Huntington et al. /9/ läßt sich ΔS in kubisch flächenzentrierten Metallgittern sowohl für Zwischengitterdiffusion als auch für Leerstellendiffusion berechnen:

Man betrachtet das Kristallgitter als eine geordnete Ansammlung harmonischer Oszillatoren und erhält aus statistischen Überlegungen zunächst folgende Beziehung:

(13) $\Delta S = R.\sum_i \ln(v_{io}/v_{if})$

v_{io} = Gitterschwingungsfrequenzen im idealen Kristall
v_{if} = Gitterschwingungsfrequenzen im Kristall mit Defekt

Die Summation erstreckt sich über das Schwingungsspektrum des Kristalls.

Zur einfacheren Lösung von (13) teilen Huntington et al. das Gitter in drei charakteristische Zonen ein und addieren die jeweiligen ΔS - Beiträge dieser Zonen zu einem ΔS für das Gesamtgitter.
Die 1. Zone schließt nur die nächsten Nachbarn des Defekts ein; nur innerhalb dieser Zone soll Gleichung (13) gelten. Falls nun der vorhandene Defekt von einem Zwischengitteratom verursacht wird, werden die Atome in nächster Umgebung desselben zusammenrücken. Es ist daher eine größere Kraft nötig, ein Atom in der Zone 1 zu bewegen als in einem idealen Kristall. Das bedeutet aber $v_f > v_o$ und nach (13):

$$\Delta S_1^{ZD} < 0$$

Wenn der vorhandene Defekt von einer Leerstelle herrührt, dann ist die Kraft, die für die Verschiebung eines Nachbaratoms in die Leerstelle hinein notwendig ist, geringer als beim idealen Kristall, d.h. andererseits $v_f < v_o$ und nach (13):

$$\Delta S_1^{LD} > 0$$

Die 2. Zone enthält das gesamte als Zentralfeld angenommene Feld der elastischen Spannungen, die durch den Defekt verursacht werden. Der Beitrag der elastischen Energie zu ΔS ist:

$$\Delta S_2 = - 8.\pi.B^2.r^{-3}.(d\mu/dT)$$

B,μ = elastische Konstanten
r = Radius des Spannungsfeldes

$d\mu/dT$ ist für Festkörper, die keiner Phasenumwandlung unterliegen (bei steigender Temperatur), negativ; d.h. auch,

daß mit steigender Temperatur die elastischen Spannungen abnehmen. Daher gilt für Leerstellen- und Zwischengitterdiffusion:

$$\Delta S_2 > 0$$

Die 3. Zone enthält das restliche Gitter und wird nur von der Expansion oder Kontraktion beeinflußt, die notwendig ist, um eine spannungsfreie Kristalloberfläche zu erhalten. Der Beitrag dieser Zone zu ΔS (ΔS_3) hat stets das entgegengesetzte Vorzeichen von ΔS_1 und verringert daher den Betrag von ΔS_1; das Vorzeichen von ΔS_1 bleibt dadurch aber unverändert (wegen $|\Delta S_1| > |\Delta S_3|$).

Huntington et al. geben für Cu folgende Werte für ΔS [cal/mol.Grad] an:

	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	ΔS
ZD	- 12,4	+ 9,8	+ 4,2	+ 1,6
LD	+ 3,82	+ 0,26	- 0,88	+ 2,94

Obwohl $\Delta S_1^{ZD} < 0$ ist ergibt sich für ΔS^{ZD} wegen des großen elastischen Beitrages (ΔS_2) ein positiver Wert.
Es ist nun durchaus möglich, daß für andere Substanzen als Cu bei Temperaturen, bei denen die elastischen Spannungen schon sehr gering sind (nahe dem Schmelzpunkt), ΔS_2 einen so kleinen Wert annimmt, daß das negative Vorzeichen von ΔS_1 nicht mehr umgekehrt wird und somit $\Delta S^{ZD} < 0$ wird.

Diese Möglichkeit wird von Huntington et al. nicht ausgeschlossen, vielmehr wird berichtet, daß ΔS_2 in seiner das negative Vorzeichen umkehrenden Wirkung bei Cu wahrscheinlich überschätzt wurde.
Nach Huntington et al. ist jedoch immer erfüllt:

$$\Delta S^{LD} > 0 \quad \text{und} \quad \Delta S^{LD} > \Delta S^{ZD}$$

Dasselbe Problem der Größe von ΔS wird von C.Zener /8/ unter etwas anderen Gesichtspunkten behandelt. Und zwar soll nach Zener ΔS sowohl für Zwischengitter- als auch für Leerstellendiffusion (bei Volumendiffusion) stets positives Vorzeichen haben. Es wird empirisch folgender Zusammen-

hang hergeleitet:

$$(14)\quad \Delta S_{th} \approx \lambda \cdot \beta \cdot \frac{\Delta Q}{T_m} \approx 0.3 \frac{\Delta Q}{T_m}$$

ΔQ = Aktivierungsenthalpie der Diffusion
λ = Zahlenkonstante (≈ 1)
$\beta = - \frac{d(\mu/\mu_o)}{d(T/T_m)} \approx + 0{,}3$ (Mittelwert für Metalle)
μ, μ_o = elastische Konstanten
T_m = Schmelztemperatur

Aus (10) und (14) läßt sich dann ein Wert für D_o berechnen zu:

$$(15)\quad D_o^{th} = a_o^2 . w . \exp\left[\frac{0{,}3\,\Delta Q}{RT_m}\right]$$

Wenn stets $\Delta S > 0$ (14), dann kann man für D_o eine untere Grenze für Zwischengitter- und Leerstellendiffusion angeben:

$$(16)\quad D_o > a_o^2 . w \approx 10^{-3} \left[cm^2 . s^{-1}\right]$$

mit $a_o \approx 6.10^{-8}[cm]$ und $w \approx 2.10^{12}\left[s^{-1}\right]$

Wenn der Fall eintreten sollte, daß $D_o < 10^{-3}$ bzw. $\Delta S < 0$, so ist dies nach Zener /8/ wahrscheinlich auf nicht mehr reine Volumendiffusion zurückzuführen. Dann sollen nämlich Diffusionswege mit geringerer Aktivierungsenthalpie (ΔQ) beteiligt sein, über die die Diffusion schneller erfolgen kann. Solche "schnellen Diffusionswege" ("high diffusivity paths") bilden sich etwa an Korngrenzen und an Strukturdefekten, die durch plastische Deformation hervorgerufen wurden. Den Theorien von H.B. Huntington et al. und C. Zener entsprechend kann man nun folgende Kriterien zusammenstellen:

(17 - 1) Kriterien für das Vorliegen schneller Diffusionswege:

(a) $D_o^{ex} \ll 10^{-3} \left[cm^2\ s^{-1}\right]$ bzw.

(b) $\Delta S^{ex} \ll 0$ (Index "ex" bedeutet: experimentell bestimmte Werte)

D_o^{ex} kann nach (9) oder (11) aus den Meßwerten für T, D(T) und ΔQ berechnet werden.

(17 - 2) Kriterien für das Vorliegen reiner Volumendiffusion:

(a) $D_o > 10^{-3} \left[cm^2\ s^{-1}\right]$ und $D_o^{th} \approx D_o^{ex}$

(b) $\Delta S^{ex} > 0$

(17 - 3) Kriterien für Zwischengitterdiffusion bei Volumendiffusion:

Es gibt keine eindeutigen Kriterien für Zwischengitterdiffusion, da sie sich weder gegen die Diffusion über schnelle Wege ($\Delta S \ll 0$) noch gegen die Leerstellendiffusion ($\Delta S > 0$) abgrenzen läßt. Es kann lediglich festgestellt werden, daß für $D_o^{ex} \approx 10^{-3} \left[cm^2.s^{-1}\right]$ eine Diffusion über das Zwischengitter am wahrscheinlichsten ist; denn ΔS weicht in diesem Fall kaum von Null ab, so daß weder $\Delta S^{ex} \ll 0$ (17-1) noch $\Delta S^{ex} > 0$ (17-4) befriedigend erfüllt werden.

(17 - 4) Kriterien für Leerstellendiffusion bei Volumendiffusion:

Wenn $\Delta S^{ex} \gg 0$ und D_o^{ex} wesentlich größer als $10^{-3} \left[cm^2/s\right]$ ist, dann kann mit ziemlicher Sicherheit auf Leerstellendiffusion geschlossen werden.

2. Einige Fakten, die die Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten beeinflussen können

a. Einfluß der Schmelztemperaturen (T_m) der Mischphasen auf D = D(c)

Mit Annäherung an den Schmelzpunkt einer Substanz nimmt die thermische Fehlordnung und damit die Konzentration von Eigendefekten in derselben zu. Da andererseits der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Defektkonzentration ansteigt nimmt D mit Annäherung an den Schmelzpunkt zu.
Wenn man D an einer Mischphase AB mit verschiedenen Schmelzpunkten ($T_m^A > T_m^B$) der reinen Substanzen A und B untersucht, dann nimmt D ab, wenn Zugabe von A zu B den Schmelzpunkt des Systems erhöht. Je stärker sich T_m^A und T_m^B unterscheiden, um so asymmetrischer wird der Verlauf von D = D(c).
Wenn $T_m^A \approx T_m^B$, dann müssen eventuelle Asymmetrien von D = D(c) andere Ursachen haben.

b. Der Einfluß der Änderung der Gitterkonstanten einer Mischphasenreihe auf D = D(c)

Die Gitterkonstante a_o geht quadratisch in den Diffusionskoeffizienten ein (9), (11). Eine Aufweitung oder Schrumpfung des Gitters bei Konzentrationsänderungen in einer Mischphase geht ebenfalls quadratisch in D ein.
Änderungen von D mit der Konzentration sind allerdings nur dann auf Änderungen von a_o zurückzuführen, wenn es sich um Volumendiffusion handelt.
Für die folgenden Interdiffusionssysteme ergeben sich folgende D-Änderungen, auf Grund der Gitterkonstantenänderungen (/10/S.127):

Tabelle 1

	CdTe	HgTe	HgSe	CdSe	$\Delta D/D \sim \Delta a_o^2/a_o^2$
a_o [Å]	6,48	6,46	6,08	6,05	
(Cd,Hg)Te					0,6 %
(Cd,Hg)Se					1 %
Hg(Se,Te)					13 %

III. Interdiffusion im System CdTe - HgTe

1. Experimentelles und Meßergebnisse

Ein rechteckiger Preßling von CdTe wird in eine HgTe - Matrix eingepreßt (8 to/cm^2) und bei 100 Torr Argon in eine Glasampulle eingeschmolzen. Diese Proben werden je 60 min. bei 350°, 400°, 450°, 500° und 550°C getempert.

Eines der mit der Mikrosonde aufgenommenen Linescanning - Profile ist geglättet in Abb.3a wiedergegeben. Die Hg - Linescanning - Profile sind den Hg - Konzentrationsprofilen gleich.

Die konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten werden nach dem Broeder - Verfahren (B I 2) berechnet (Abb.4). Jeder in Abb.4 angegebene D(c) - Wert wurde aus mindestens acht verschiedenen D - Werten gemittelt, die aus Cd- und Hg - Konzentrationsprofilen an zwei und mehr Proben an je zwei verschiedenen Stellen gewonnen wurden. Die mittleren relativen Fehler der D(c) liegen zwischen 20% und 80%.

Aus der Temperaturabhängigkeit von D (Gleichung 11) läßt sich für jede Zusammensetzung der Mischphase die Aktivierungsenthalpie ΔQ der Diffusion berechnen, indem man für die jeweils gewünschte Konzentration lg D gegen 1/T aufträgt (Abb.5). Aus den Steigungen der so erhaltenen Geraden ergibt sich für $\Delta Q(c)$:

Tabelle 2

c_{CdTe}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
ΔQ_1	15±2	13±4	12±5	10±5	9±4	11±2	9±3	6±3	5±3
ΔQ_2	40±10	40±6	36±9	34±7	27±8	11±2	9±3	6±3	5±3

ΔQ_1 in kcal/mol für $T < 500°C$
ΔQ_2 in kcal/mol für $T > 500°C$

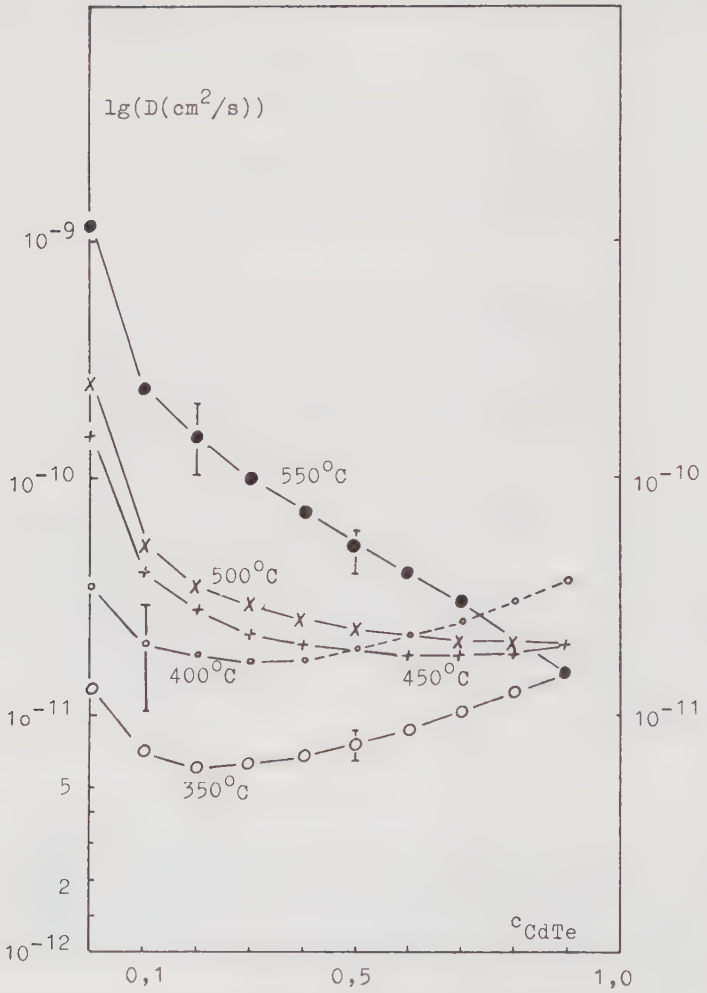


Abb.4: Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten D im System CdTe - HgTe

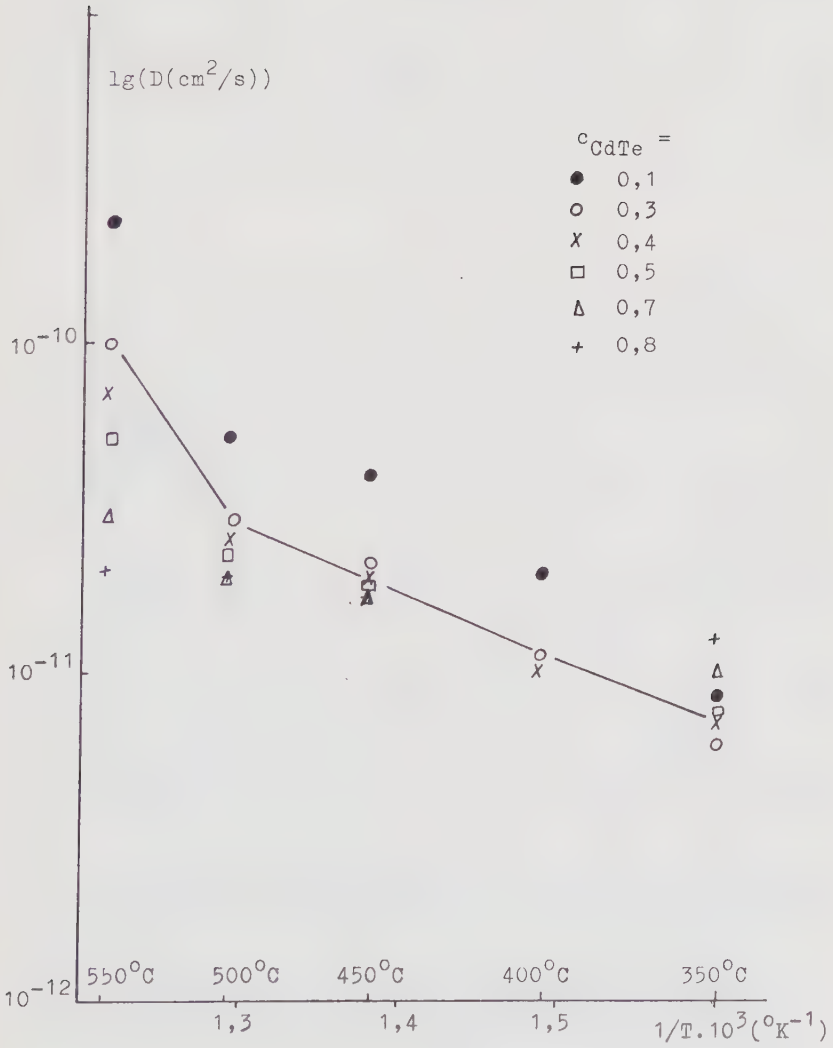


Abb.5: Bestimmung von ΔQ nach Gleichung (11) für das System CdTe - HgTe

In Tabelle 2 ist bemerkenswert, daß für $T > 500^{\circ}C$ und $c_{CdTe} \leq 0{,}4$ die Aktivierungsenthalpie ΔQ_2 sprunghaft ansteigt gegenüber $c_{CdTe} \geq 0{,}5$ (Erklärung: B III 2b).

Dieses Verhalten von ΔQ_2 kann allerdings nur aus dem Abweichen jeweils nur eines Meßpunktes bei $550^{\circ}C$ von der Gesamtgeraden geschlossen werden (Abb.5).
Meßpunkte für $T > 550^{\circ}C$ sind wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht zu erhalten, denn der hohe Sublimationsdruck des HgTe und ein Erweichen des HgTe ($D < 10^{-8}$ [cm^2/s]) bewirken stets eine Zerstörung der Proben.

2. Interpretation der Meßergebnisse

a. Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit von D

In Abb.4 steigen für $T \geq 450^{\circ}C$ und $c_{CdTe} < 0{,}3$ die Diffusionskoeffizienten entsprechend dem niedrigeren Schmelzpunkt von HgTe ($T_m = 670^{\circ}C$) gegenüber dem von CdTe ($T_m = 1090^{\circ}C$) stark an. Die Ursachen hierfür wurden in Abschnitt B II 2a erläutert.
Die vom HgTe zum CdTe hin erfolgende Gitteraufweitung erhöht nach Tabelle 1 den Diffusionskoeffizienten um 0,6%, ist also zu vernachlässigen.
Unterhalb $450^{\circ}C$ erfolgt nach Abb.4 auch auf der CdTe - Seite ein Anstieg von D mit zunehmender CdTe - Konzentration, der wie im nächsten Abschnitt (B III 2b) gezeigt wird, auf Diffusion über schnelle Wege zurückzuführen sein dürfte.
Für $T \leq 400^{\circ}C$ entfällt wegen der überwiegenden Diffusion über schnelle Wege praktisch der auf die unterschiedlichen Schmelztemperaturen von CdTe und HgTe zurückzuführende D - Anstieg auf der HgTe - reichen Seite der Mischphase.

b. Diskussion des Diffusionsmechanismus

Um Aufschlüsse über den Diffusionsmechanismus zu erhalten, werden die Kriterien (17) herangezogen. Die dazu nötigen Werte von ΔQ, D_o und ΔS sind in Tabelle 3 zusammengestellt. ΔQ_1 und ΔQ_2 stammen aus Tabelle 2. D_o^{th} und ΔS^{th} sind nach

Gleichung (14), (15) und (16) berechnet und sind als theoretische Richtwerte anzusehen. Die experimentellen Werte D_o^{ex} sind nach (11) aus D und ΔQ berechnet, ΔS^{ex} ergibt sich nach (12) aus D_o^{ex}. Die Schmelztemperaturen T_m sind aus /10/S.785 entnommen. Der Index "1" gilt für $T < 500^oC$, der Index "2" für $T > 500^oC$.
Die ΔS sind in [cal/grad.mol], die ΔQ in [kcal/mol] und die D_o in [cm^2/s] angegeben (cal/grad = Clausius(Cl)):

Tabelle 3

c_{CdTe}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
T_m [°K]	963	993	1023	1048	1098	1143	1193
ΔQ_1	13	12	10	9	11	9	6
$10^3 . D_{01}^{th}$	7,4	6,0	4,3	3,7	4,5	3,3	2,1
$10^8 . D_{01}^{ex}$	20	9	2	0,9	4	1	0,1
ΔQ_2	40	36	34	27	11	9	6
$10^2 . D_{02}^{th}$	50	30	20	5	0,45	0,33	0,21
$10^0 . D_{02}^{ex}$	10	0,5	0,1	$1,2.10^{-3}$	4.10^{-8}	10^{-8}	10^{-9}
ΔS_1^{th}	4,0	3,6	3,0	2,6	3,0	2,4	1,5
ΔS_1^{ex}	-17,0	-18,5	-20	-18,5	-20	-20	-20
ΔS_2^{th}	12,4	11,0	10	7,0	3,0	2,4	1,5
ΔS_2^{ex}	+18,4	+12,4	+9,2	+0,4	-20	-20	-20

Für den unteren Temperaturbereich ($T < 500^oC$) ist ziemlich klar, daß es sich im gesamten Mischphasenbereich um keine Volumendiffusion handeln kann, denn das Kriterium für Diffusion über schnelle Wege (17-1) ist erfüllt:
$D_{01}^{ex} \ll 10^{-3}$ [cm^2/s] und $\Delta S_1^{ex} \ll 0$ (Tabelle 3).
Es dürfte sich hier vor allem um Korngrenzen- und Oberflächendiffusion handeln, bedingt durch den polykristallinen

Charakter der Proben. Da andererseits die Proben aus Preßlingen polykristalliner Substanzen bestehen, wäre auch denkbar, daß durch plastische Deformation (HgTe) hervorgerufene Strukturdefekte (Versetzungen) die Ursache für Diffusion über schnelle Wege sein könnten.
Für den oberen Temperaturbereich ($T > 500^{\circ}C$) ändert sich der Diffusionsmechanismus mit der Zusammensetzung. Im Konzentrationsbereich $c_{CdTe} \geq 0{,}5$, also im CdTe-reichen Mischkristall, herrscht Diffusion über schnelle Wege vor, wie oben für $T < 500^{\circ}C$. Anders liegen die Verhältnisse aber für $c_{CdTe} \leq 0{,}4$, d.h. im HgTe-reichen Mischkristall. Hier sind die Kriterien (17-2) für Volumendiffusion und für Leerstellendiffusion (17-3) erfüllt:
Es folgt aus Tabelle 3: $D_{02}^{ex} > 10^{-3}\ [cm^2/s]$; ΔS_2^{ex} hat positive Werte und weicht bis auf den Wert bei $c_{CdTe} = 0{,}4$ nur wenig von ΔS_2^{th} ab.
Dieser Übergang von Korngrenzendiffusion im Mischkristallbereich mit der höheren Schmelztemperatur zur Volumendiffusion im Mischkristallbereich mit dem niedrigeren Schmelzpunkt ist verständlich, denn das Verschwinden der Diffusion über schnelle Wege mit Annäherung der Temperatur an die Schmelztemperatur ist zumindest bei Metallen eine allgemeine Erscheinung.

Wendet man diese Ergebnisse auf den Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten (Abb.4) an, dann erklärt sich, warum für $c_{CdTe} > 0{,}5$ bei $350^{\circ}C$ und $400^{\circ}C$ D(c) zur höherschmelzenden Substanz hin zunimmt, obwohl hier nach B II 2 D(c) abnehmen müßte. Schuld daran ist die Diffusion über schnelle Wege, die jeweils bei Annäherung der Mischungsreihe an die beiden reinen Substanzen (CdTe, HgTe) für eine Zunahme von D sorgt (Abb.4). Der Einfluß der Diffusion über schnelle Wege ist in den reinen Substanzen also offensichtlich am größten. In den Mischphasen werden anscheinend die "schnellen Wege" durch die Mischkristallbildung teilweise verbaut.
Bei $450^{\circ}C$ und $500^{\circ}C$ ist D(c) praktisch konzentrationsunab-

hängig für $c_{CdTe} \geq 0{,}5$, da sich hier die den Diffusionskoeffizienten für Volumendiffusion erniedrigende Wirkung der Schmelzpunktserhöhung und die den Diffusionskoeffizienten steigernde Wirkung der Diffusion über schnelle Wege gegenseitig zu kompensieren scheinen.
Für $c_{CdTe} < 0{,}2$ könnte der steile Anstieg von D = D(c) schon ein Überwiegen der Volumendiffusion bedeuten, da es unwahrscheinlich ist, daß in der niedrigschmelzenden Komponente (HgTe) die Diffusion über schnelle Wege überwiegt, wenn dieselbe in der hochschmelzenden Komponente (CdTe) von der Volumendiffusion bereits teilweise kompensiert wird.

Bei 550°C steigt D(c) mit zunehmender HgTe-Konzentration ($c_{HgTe} = 1 - c_{CdTe}$) exponentiell an (Abb.4). Hier dürfte die Diffusion über schnelle Wege im gesamten Konzentrationsbereich kaum noch eine Rolle spielen. Aus Tabelle 3 wurde jedoch mit Hilfe der Kriterien (17) für T > 500°C eine Volumendiffusion nur im Konzentrationsbereich $0 < c_{CdTe} \leq 0{,}4$ festgestellt. Diese Diskrepanz dürfte daher rühren, daß ΔQ aus Abb.5 nur als mittlerer Wert zwischen ΔQ für Volumendiffusion und ΔQ für Diffusion über schnelle Wege gewonnen werden kann. Die ΔQ-, D_o- und ΔS-Werte für $c_{CdTe} > 0{,}5$ in Tabelle 3 haben daher höchstens qualitativen Wert und sind für die Klärung des Diffusionsmechanismus nur bei gleichzeitiger Berücksichtigung des D(c)-Verlaufes heranzuziehen. Die Überschneidungen der D(c)-Kurven in Abb.5 rühren vermutlich daher, daß die Konzentration der Defekte (Versetzungen, Korngrenzen), die für die Diffusion über schnelle Wege verantwortlich sind, mit steigender Temperatur abnimmt.
Entsprechend dem Kriterium (17-5) lassen sich Diffusion über schnelle Wege und Zwischengitterdiffusion in manchen Fällen nicht eindeutig unterscheiden. Das bedeutet, daß für einige Temperatur- und Konzentrationsbereiche, für die oben Diffusion über schnelle Wege angenommen wurde, eine Diffusion über das Zwischengitter (Volumendiffusion) nicht völlig auszuschließen ist. Letzteres legt eine Arbeit von F.Bailly /11/ nahe, die sich unter anderem mit der Temperaturabhängigkeit des Diffusionsmechanismus von Hg in HgTe befaßt. Dort wird festgestellt, daß zwischen 400°C und 580°C die Hg-Diffusion im HgTe über Hg-Leerstellen (V_{Hg}) erfolgt, während zwischen

300°C und 400°C Hg über das Zwischengitter (Hg_i) diffundiert, wobei $\Delta Q(V_{Hg})$ = 38,6 [kcal/mol] und $\Delta Q(Hg_i)$ = 14 [kcal/mol]. Die in Tabelle 2 wiedergegebenen ΔQ - Werte für $c_{CdTe} = 0$ sind, wie am Ende dieses Abschnitts (B III 2c) gezeigt wird, die Aktivierungsenthalpien der Diffusion von Cd in HgTe. Nun sind aber die Cd- und Hg - Atome bei kovalenter Bindung gleich groß (r_{Cd} = 1,48 Å = r_{Hg}), so daß anzunehmen ist, daß ΔQ für Cd in HgTe und ΔQ für Hg in HgTe /11/ etwa gleich groß sind.
Vergleicht man ΔQ_1 und ΔQ_2 für $c_{CdTe} = 0$ mit den Werten von F. Bailly, so findet man, bis auf die Abgrenzung der Temperaturbereiche, gute Übereinstimmung:

$T < 500°C$: ΔQ_1 = 15 [kcal/mol] $\approx \Delta Q(Hg_i)$ = 14 [kcal/mol]

$T > 500°C$: ΔQ_2 = 40 [kcal/mol] $\approx \Delta Q(V_{Hg})$ = 38,6 [kcal/mol].

Allerdings erscheint es etwas zweifelhaft, ob man bei einer so niederen Aktivierungsenthalpie, wie sie von F. Bailly für $\Delta Q(Hg_i)$ = 14 [kcal/mol] angegeben wird, noch sicher von Zwischengitterdiffusion sprechen kann oder ob hier nicht vielmehr schon eine Diffusion über schnelle Wege mit im Spiel ist.

c. Extrapolation von D(c) zu Tracerdiffusionskoeffizienten

Es gilt nach /1/ S.45 folgender Zusammenhang zwischen den Interdiffusionskoeffizienten D^X, D^C und den Tracerdiffusionskoeffizienten D^{*X}, D^{*C}:

$$(18) \quad D^X = D^{*X}_{Hg} \cdot c_{CdTe} + D^{*X}_{Cd} \cdot c_{HgTe}$$

Hieraus ergibt sich mit (8):

$$(19) \quad D^C = \left(D^{*C}_{Cd} \cdot M^2_{CdTe} \cdot c_{HgTe} + D^{*C}_{Hg} \cdot M^2_{HgTe} \cdot c_{CdTe} \right) \cdot L$$

$$\text{mit } L = \left(c_{CdTe} \cdot M_{HgTe} + c_{HgTe} \cdot M_{CdTe} \right)^{-2}$$

Für $c_{HgTe} = 1 - c_{CdTe} = 0$ ($c_{CdTe} = 1$) folgt aus (19):

$D^c(1) = D^{*c}_{Hg}$ und für $c_{CdTe} = 0$ ($c_{HgTe} = 1$) folgt $D^c(0) = D^{*c}_{Cd}$. Das bedeutet, daß man durch Extrapolation von $D = D(c)$ zu $c_{CdTe} = 0$ bzw. 1 die Tracerdiffusionskoeffizienten von Cd in HgTe ($D^{*c}_{Cd}(0)$) und von Hg in CdTe ($D^{*c}_{Hg}(1)$) erhalten kann.

Analog ist $\Delta Q(0)$ die Aktivierungsenthalpie der Diffusion von Cd in HgTe und $\Delta Q(1)$ die Aktivierungsenthalpie der Diffusion von Hg in CdTe.

IV. Interdiffusion im System HgSe - HgTe

1. Experimentelles und Meßergebnisse

Rechteckige Preßlinge von HgTe werden in eine HgSe - Matrix eingepreßt (8 to/cm^2) und bei 100 Torr Argon in einer Glasampulle bei verschiedenen Temperaturen erhitzt:

[°C]	350	400	450	500
Temperzeit [min]	150	60	30	15

Die getemperten Proben werden angeschliffen und von den Reaktionszonen werden in der Mikrosonde Linescanning - Profile der diffundierenden Atome (Se, Te) aufgenommen (Abb.3b).

Mit Hilfe der in Abb.6 wiedergegebenen Eichkurven und des bei B I 2 angegebenen Verfahrens können die Linescanning - Profile den Konzentrationsprofilen für $c_{HgTe}(z)$ und $c_{HgSe}(z)$ zugeordnet werden. Hieraus werden nach (7) die Interdiffusionskoeffizienten berechnet (Abb.7).

Trägt man, entsprechend Gleichung (9), lg D gegen 1/T für verschiedene c_{HgTe} ($= 1 - c_{HgSe}$) auf (Abb.8), so kann aus den Steigungen der Geraden ΔQ in Abhängigkeit von c_{HgTe} bestimmt werden (Tabelle 4, Zeile 1)

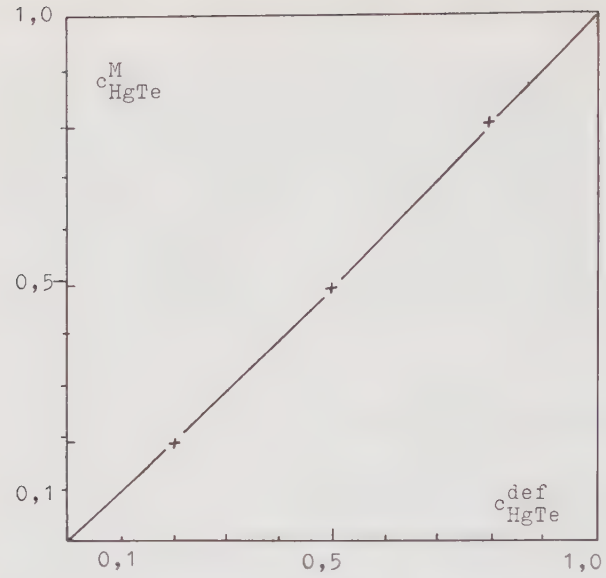
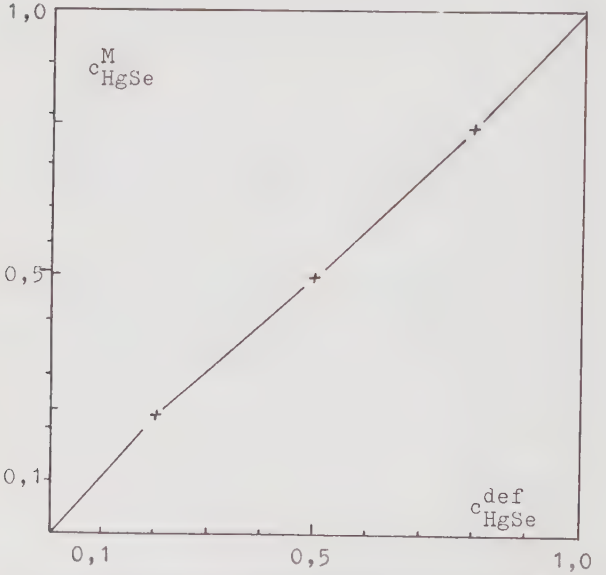


Abb.6: Eichkurve der Mikrosonde zur Überprüfung der Beziehung (6) am System HgSe-HgTe.
(a): Die Konzentrationsmessungen von c^{M}_{HgTe} in der Mikrosonde erfolgen mit der TeL_{α}-Linie



(b): Die Konzentrationsmessungen von c^{M}_{HgSe} in der Mikrosonde erfolgen mit der SeK_{α}-Linie

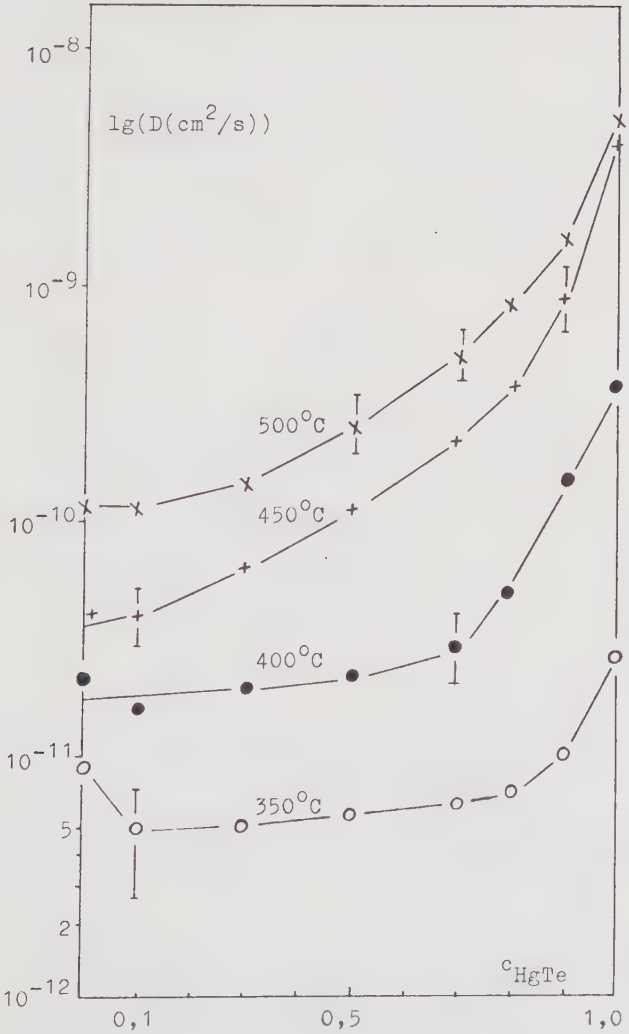


Abb.7: Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten D im System HgSe - HgTe

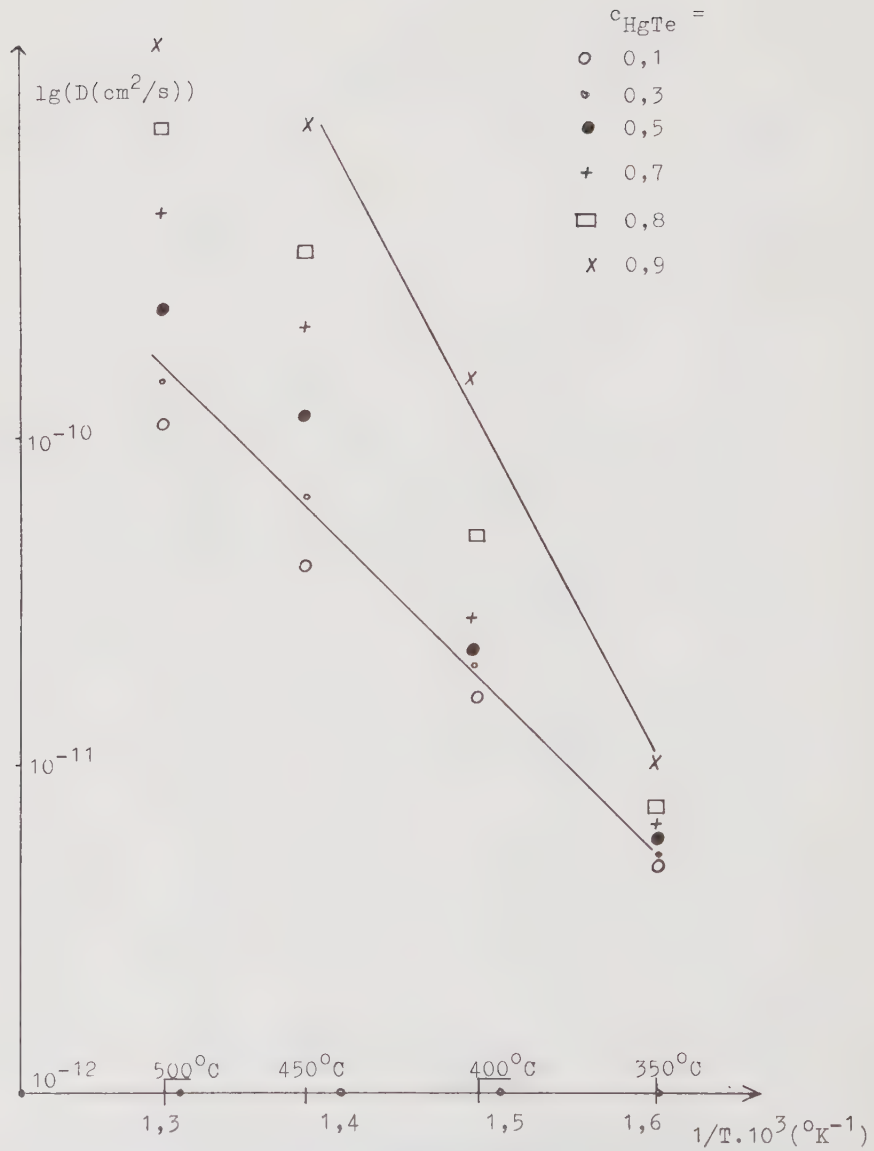


Abb.8: Bestimmung von ΔQ nach Gleichung (11) für das System HgSe - HgTe

Tabelle 4

c_{HgTe}	0,1	0,3	0,5	0,7	0,8	0,9
ΔQ [kcal/mol]	21±2	23±2	26±2	29±4	33±3	41±3
D_o^{ex} [cm^2/s]	10^{-4}	6.10^{-4}	9.10^{-3}	0,2	3,7	$2,2.10^3$
$10^2.D_o^{th}$ [cm^2/s]	2	3	5,5	9,5	18	66
ΔS^{ex} [Cl/mol]	-4,6	-1,0	+4,4	+10,6	+16,4	+20
ΔS^{th} [Cl/mol]	+6,0	+6,8	+8,0	+9,1	+10,4	+13,0
T_m [°K]	1049	1013	983	953	947	943

2. Interpretation der Meßergebnisse

a. Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten

In Abb.7 steigen für $c_{HgTe} > 0,5$ die Diffusionskoeffizienten stark an. Dies kann nach B II 2 folgende Ursachen haben:

1. Entsprechend dem niedrigeren Schmelzpunkt von HgTe ($T_m = 670°C$) gegenüber dem von HgSe ($T_m = 799°C$) nimmt D(c) zu mit steigender HgTe - Konzentration der Mischphase.

2. Die vom HgSe zum HgTe hin erfolgende Gitteraufweitung bewirkt nach Tabelle 1 eine Zunahme von D um 13%. Wie aus Abb.7 ersichtlich ist, steigt aber D(c) wesentlich stärker mit c_{HgTe} an, so daß der Einfluß der Gitteraufweitung vernachlässigt werden kann gegenüber dem Einfluß der Schmelztemperaturen; zumal die Reaktionstemperaturen (T_R) nahe den Schmelztemperaturen liegen ($T_R > (2/3).T_m$).

Auf Grund der Temperaturabhängigkeit des D(c) - Verlaufes ist zu erwarten, daß - bei Volumendiffusion - für $T_R < (2/3).T_m^{HgTe} = 628°K = 355°C$ sich D(c) nur noch auf Grund der Gitteraufweitung ändert, was praktisch einem konzentrationsunabhängigen D gleichkäme, da der relative Meßfehler von D über 13 % liegt (20 % - 80 %).

b. Diskussion des Diffusionsmechanismus

Zur Klärung des Diffusionsmechanismus werden die Kriterien (17) verwendet. Die hierfür notwendigen Daten von ΔQ, D_o und ΔS sind in Tabelle 4 zusammengestellt. D_o^{th} und ΔS^{th} sind nach Gleichung (14), (15) und (16) aus theoretischen Annahmen errechnet, während D_o^{ex} nach (11) aus der Temperaturabhängigkeit des experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten berechnet wurde; ΔS^{ex} ergibt sich analog (12) aus D_o^{ex}. Die in Tabelle 4 angegebenen Schmelztemperaturen T_m für verschiedene Hg(Se,Te)-Mischphasen sind aus /10/S.786 entnommen.

Mit steigender Temperatur nimmt der Einfluß der Diffusion über schnelle Wege i.a. ab; von einer bestimmten Temperatur $T[^oK] > (2/3).T_m[^oK]$ an hat man es hauptsächlich mit Volumendiffusion zu tun. Dies ist ein bei Metallen allgemein beobachteter Effekt. Da sowohl HgSe als auch HgTe ihren physikalischen Eigenschaften nach Halbmetalle sind, ist damit zu rechnen, daß für Temperaturen, die höher als 2/3 T_m liegen, die Diffusion über schnelle Wege gegenüber der Volumendiffusion vernachlässigt werden kann. Die Berechtigung für diese Annahme folgt aus Tabelle 4, wo zu sehen ist, daß die Bedingungen für Diffusion über schnelle Wege ($D_o^{ex} \ll 10^{-3}\,[cm^2/s]$, $\Delta S^{ex} \ll 0$) nicht erfüllt sind und damit Volumendiffusion vorherrscht. Es können also im Interdiffusionssystem HgSe-HgTe die Kriterien (17-3) und (17-4) für Zwischengitter- und Leerstellendiffusion angewandt werden:

Im HgTe-reichen Mischkristall ($c_{HgTe} > 0{,}5$) herrscht entsprechend Tabelle 4 wahrscheinlich Diffusion über Leerstellen vor, da die Bedingungen $\Delta S^{ex} \gg 0$ und $D_o^{ex} \gg 10^{-3}\,[cm^2/s]$ gut erfüllt sind. Die relativ hohen Aktivierungsenthalpien ΔQ (>30 kcal/mol) sprechen ebenfalls für Leerstellendiffusion.

Im Konzentrationsbereich $c_{HgTe} < 0{,}5$ überwiegt die Zwischengitterdiffusion, da die Bedingung $D_o^{ex} \approx 10^{-3}\,[cm^2/s]$ in etwa erfüllt ist. - Es wird $\Delta S^{ex} < 0$, was nach Huntington et al. /9/ bedeutet, daß der elastische Anteil (ΔS_2) der gesamten Aktivierungsentropie klein ist gegenüber dem Anteil, den

die nächsten Nachbarn eines Defektes liefern ΔS_1.

Die Annahme von Zwischengitterdiffusion im HgSe steht in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten, die auch diesen Mechanismus postulieren /5/.

Alle diese Erkenntnisse sind auch mit dem Konzentrationsverlauf des Interdiffusionskoeffizienten verträglich, denn wie aus Abb.7 hervorgeht, besteht kein Grund, im Konzentrationsbereich der höherschmelzenden Substanz (HgSe) Diffusion über schnelle Wege anzunehmen, wie dies in den Systemen CdTe-HgTe (Abb.4) und CdSe-HgSe (Abb.9) z.B. notwendig ist. Lediglich bei 350°C kann für $c_{HgTe} < 0{,}1$ mit einem Überwiegen der Diffusion über schnelle Wege gerechnet werden, da in der Substanz mit dem höheren Schmelzpunkt - bei genügendem Abstand von diesem ($T < 2/3\ T_m$) - die Volumendiffusion wegen der geringen Konzentration thermischer Gitterdefekte wesentlich langsamer erfolgt als die Diffusion über schnelle Wege.

Nach F.Bailly /12/ hat das HgTe eine hohe Dichte an Eigendefekten. Da andererseits im HgTe Antistrukturfehlordnung (Te_{Hg}) möglich ist (/10/S.775), kann die Anionendiffusion eventuell auch über Hg-Leerstellen erfolgen. Dies trägt zum Ansteigen des Diffusionskoeffizienten mit zunehmender HgTe-Konzentration (d.h. steigender V_{Hg}-Konzentration) im Mischkristall Hg(Se,Te) bei (Abb.7).

V. Interdiffusion im System HgSe-CdSe

1. Experimentelles und Meßergebnisse

Ein rechteckiger Preßling von CdSe wird in eine HgSe-Matrix eingepreßt (8 to/cm^2). Diese Proben werden bei 100 Torr Argon in Glasampullen je 60 min lang bei 400°,450°,500° und 550°C getempert. Von den Diffusionszonen der angeschliffenen Proben werden Linescanning-Profile (Abb.3c) der austauschenden Atome Cd und Hg aufgenommen. Die Zuordnung zu Konzentrationsprofilen erfolgt wie in B I 2

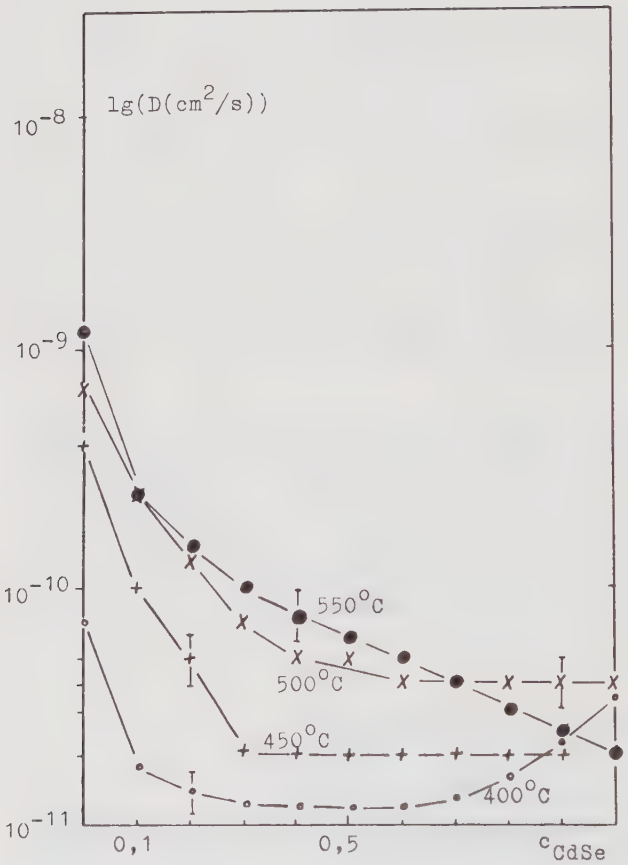


Abb.9: Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten D im System CdSe - HgSe

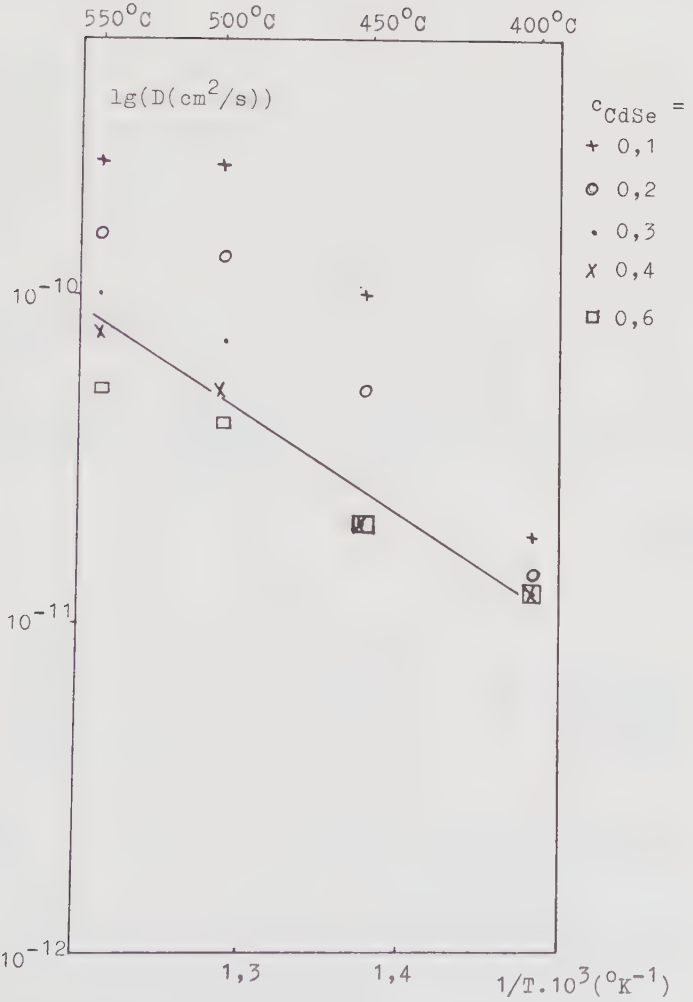


Abb.10: Bestimmung von ΔQ nach Gleichung (11) für das System CdSe - HgSe

angegeben. Wie aus Abb.1 hervorgeht, müssen die c_{CdSe} - Profile korrigiert werden. Entsprechend dem in B I 2 angegebenen Broeder-Verfahren werden die Interdiffusionskoeffizienten D(c) berechnet (Abb.9).

Aus der Literatur /13/ ist bekannt, daß zwischen CdSe (Wurtzit) und HgSe (Zinkblende-Struktur) keine vollständige Mischungsreihe besteht; zwischen etwa 70% und 80% CdSe-Gehalt soll nach /13/ eine Mischungslücke existieren. Die Lage dieser Mischungslücke konnte mit Hilfe von Röntgenbeugungsmessungen genauer fixiert werden, und zwar liegt sie zwischen 77% CdSe und 81% CdSe /19/.
Eine Mischungslücke von 4% kann aber für die Berechnung von D(c) nach dem Broeder-Verfahren (7) vernachlässigt werden.

In Abb.10 wird lg D gegen 1/T für verschiedene c_{CdSe} aufgetragen. Aus den Steigungen der Geraden erhält man auf bekannte Weise die Konzentrationsabhängigkeit von ΔQ (Tab.5).

Tabelle 5

c_{CdSe}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6
ΔQ [kcal/mol]	26±3	21±2	17±1	14±1	11±1
$10^6 . D_o^{ex}$ [cm²/s]	8000	100	3	0,4	0,04
ΔS^{ex} [Cl/mol]	+4,2	-4,0	-11,6	-15,6	-20

2. Interpretation der Meßergebnisse

a. Diskussion von D = D(c)

In Abb.9 steigen mit wachsender HgSe-Konzentration ab $c_{CdSe} < 0{,}5$ die Interdiffusionskoeffizienten stark an. Dies kann nach den allgemeinen Überlegungen in Abschnitt B II 2 folgende Ursachen haben:

1. Entsprechend dem niedrigeren Schmelzpunkt des HgSe (T_m = 799°C) gegenüber dem des CdSe (T_m = 1350°C) nimmt D(c) mit steigender Konzentration der niedriger schmelzenden Komponente HgSe im Mischkristall zu. Das Verhalten von D für $c_{CdSe} > 0,5$ kann erst in Abschnitt B V 2b diskutiert werden, wenn Aussagen über den Diffusionsmechanismus vorliegen.
2. Die vom CdSe zum HgSe hin erfolgende Gitteraufweitung bewirkt nach Tabelle 1 eine Zunahme von D um 1%, ist also sicher gegenüber dem D - Anstieg auf Grund der Änderung der Schmelzpunkte zu vernachlässigen.

b. Diskussion des Diffusionsmechanismus

Aufschlüsse über den Diffusionsmechanismus liefern die Kriterien (17). Die hierfür benötigten Daten D_o^{ex} und ΔS^{ex} sind in Tabelle 5 zusammengestellt. D_o^{th} und ΔS^{th} können jedoch nicht berechnet werden, da Daten über die Schmelzpunkte der Mischungsreihe CdSe - HgSe in der zugänglichen Literatur nicht vorliegen.
Nach Tabelle 5 sind im Konzentrationsbereich $c_{CdSe} > 0,3$ die Kriterien (17-1) für Diffusion über schnelle Wege erfüllt: $S^{ex} \ll 0$ und $D_o^{ex} \ll 10^{-3}\,[cm^2/s]$.
Im Konzentrationsbereich $c_{CdSe} \leq 0,2$ dagegen sind diese Bedingungen nicht erfüllt, vielmehr gilt $D_o^{ex} \approx 10^{-3}\,[cm^2/s]$ und außerdem ist ΔS^{ex} verhältnismäßig wenig von Null verschieden: $\Delta S^{ex}(0,1) = +4,2$, $\Delta S^{ex}(0,2) = -4,6\,[Cl/mol]$.
Dies sind aber gerade die Bedingungen, die Zwischengitterdiffusion wahrscheinlich werden lassen (17-3).
Zwischengitterdiffusion im HgSe - reichen Mischkristall wurde bereits im System HgSe - HgTe festgestellt (B IV 2b); außerdem wird dieser Diffusionsmechanismus im HgSe auch von R.F. Brebrick et al. /5/ vorgeschlagen.

Wendet man diese Erkenntnisse auf die Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten (Abb.9) an, dann erklärt sich der uneinheitliche Verlauf von D(c) für $c_{CdSe} > 0,5$ bei verschiedenen Temperaturen als eine Folge der

Diffusion über schnelle Wege:
Bei 400°C scheint die Diffusion über schnelle Wege sehr stark zu sein, denn $D(400^{\circ}) > D(550^{\circ})$; bei Einbau von HgSe ins CdSe nimmt die Zahl der "schnellen Wege" ab, so daß mit steigender HgSe-Konzentration ($c_{HgSe} = 1 - c_{CdSe}$) die Diffusion über schnelle Wege und damit der Diffusionskoeffizient abnimmt. Erst wenn ab $c_{CdSe} < 0,2$ die Volumendiffusion dominiert, kann D(c) wieder ansteigen.

Die Tatsache, daß bei 450°C und 500°C D(c) für $c_{CdSe} > 0,5$ konzentrationsunabhängig ist, ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich hier Diffusion über schnelle Wege und Volumendiffusion in ihrer Wirkung auf die Diffusionsgeschwindigkeit gerade kompensieren.
Bei 550°C scheint Diffusion über schnelle Wege nur noch eine untergeordnete Rolle zu spielen, da D(c) im CdSe-reichen Mischkristall ($c_{CdSe} > 0,8$) teilweise kleiner ist als bei niedrigeren Temperaturen, bei denen hauptsächlich Diffusion über schnelle Wege vorlag (vergl. Abb.9); es dürfte also die Volumendiffusion im gesamten Konzentrationsbereich vorherrschen, so daß D(c) mit steigendem HgSe-Gehalt exponentiell ansteigt entsprechend einer Abnahme des Schmelzpunktes von 1350°C auf 799°C.

Hier bewahrheitet sich die allgemein bekannte Tatsache, daß die Diffusion über schnelle Wege mit steigender Temperatur an Bedeutung verliert und ab einer gewissen Temperatur nur noch Volumendiffusion vorliegt.

Die Überschneidungen der D(c)-Kurven (Abb.9) sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Konzentration der Defekte (Korngrenzen, Versetzungen), die für die Diffusion über schnelle Wege verantwortlich sind, mit steigender Temperatur abnimmt.

VI. Vergleichende Betrachtungen zur Interdiffusion in den Systemen (Cd,Hg)Te, Hg(Se,Te) und (Cd,Hg)Se

1. Faustregeln, abgelesen aus Konzentrationsprofilen

(a) Die Konzentrationsprofile sind in allen drei Diffusionssystemen unsymmetrisch (Abb.3). Stets verlaufen sie in den Substanzen mit dem niedrigeren Schmelzpunkt flacher (falls keine Diffusion über schnelle Wege vorliegt); hier sind auch die Diffusionskoeffizienten höher als dort, wo die Profile steiler verlaufen (höherer Schmelzpunkt). Man kann also mit Hilfe dieser Kenntnis bereits aus dem Verlauf der Konzentrationsprofile qualitativ auf die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten schließen.

(b) Falls die Konzentrationsprofile symmetrisch verlaufen - also auch in der Substanz mit dem höheren Schmelzpunkt flach verlaufen - und wenn beide Ausgangssubstanzen stark verschiedene Schmelzpunkte aufweisen (CdSe - HgSe, CdTe - HgTe), dann muß mit Diffusion über schnelle Wege im Mischkristallbereich der höher schmelzenden Substanz (CdSe,CdTe) gerechnet werden. Denn wie bereits früher erwähnt, ist Diffusion über schnelle Wege um so wahrscheinlicher, je weiter die Reaktionstemperatur von 2/3 T_m [°K] entfernt liegt.

2. Aussagen über die Größe der verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten

Die Diffusionslängen z_E ergeben sich aus den Konzentrationsprofilen $c = c(z)$ bzw. $z = z(c)$ als Abstände zwischen $z(c = 0)$ und $z(c = 1)$ zu $z_E = z(1) - z(0)$.
Die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit $\bar{v}$ der verschiedenen Diffusionszonen ergibt sich hieraus zu $\bar{v} = z_E/t$.
Wählt man eine konstante Temperzeit t = 60 min, dann ist z_E direkt proportional zur mittleren Wachstumsgeschwindigkeit. Es ergibt sich somit aus Tabelle 6, daß oberhalb 450°C im Anioneninterdiffusionssystem Hg(Se,Te) die Wachstumsgeschwindigkeiten wesentlich größer sind als in den beiden

Kationeninterdiffusionssystemen (Cd,Hg)Se und (Cd,Hg)Te. Unterhalb 450°C sind dagegen die $\bar{v}$ in den Anionen- und Kationeninterdiffusionssystemen etwa gleich groß, da die z_E etwa gleich groß sind (Tabelle 6).
Diese Tatsache wird bei der doppelten Umsetzung eine wesentliche Rolle spielen.

Tabelle 6

T [°C]	350	400	450	500	550
(Cd,Hg)Te: z_E [µm]	15±2	22±3	33±2	36±2	60±5
(Cd,Hg)Se: z_E [µm]		25±5	40±4	52±3	62±3
Hg(Se,Te): z_E [µm]	15±5	30±10	80±10	240±20	

3. Beziehungen zwischen ΔQ in verschiedenen Systemen

In Tabelle 7 sind die Aktivierungsenthalpien der Diffusion ΔQ für alle drei Interdiffusionssysteme mit den wahrscheinlichsten Diffusionsmechanismen wiedergegeben. Es läßt sich erkennen, daß bei Übereinstimmung der Diffusionsmechanismen - außer bei Diffusion über schnelle Wege - stets auch die Aktivierungsenthalpien in den verschiedenen Systemen in etwa dieselben sind.

Tabelle 7

ZD = Zwischengitterdiffusion
LD = Leerstellendiffusion
DW = Diffusion über schnelle Wege

c_i	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	Interdiff. - System
$\Delta Q(c_i=c_{HgTe})$	21		23		26		29	33	41	HgSe-HgTe
Diff.mechan.	ZD		ZD				LD	LD	LD	
$\Delta Q(c_i=c_{HgTe})$		5	6		11	27	34	36	40	CdTe-HgTe (T > 500°C)
Diff.mechan.		DW	DW		DW	LD	LD	LD	LD	
$\Delta Q(c_i=c_{CdSe})$	26	21	17	14		11				HgSe-CdSe
Diff.mechan.	ZD	ZD	DW	DW		DW		DW		

4. Für das System Cd(Se,Te) sind im Temperaturintervall 400°C - 550°C die Interdiffusionskoeffizienten niedriger /1/ S.60 als für die drei hier untersuchten Systeme. Dies ist verständlich, da CdSe (T_m = 1350°C) und CdTe (T_m = = 1090°C) beide im Vergleich zu den Hg-Chalkogeniden sehr hohe Schmelzpunkte aufweisen.

C. Doppelte Umsetzung zwischen CdTe und HgSe

Die übersichtlichsten Vorgänge bei der doppelten Umsetzung zwischen CdTe und HgSe treten dann auf, wenn entweder nur Kationeninterdiffusion (Cd, Hg) oder nur Anioneninterdiffusion (Se, Te) stattfindet.
Im ersten Fall erhält man durch gegenseitigen Austausch von Cd und Hg folgende Schichtung der Reaktionsprodukte:

Modell 1:

	Phasengrenze ↓	
t = 0:	HgSe	CdTe
t > 0:	Hg→	←Cd
HgSe-(Cd,Hg)Se-CdSe		HgTe-(Hg,Cd)Te-CdTe

Im Falle reiner Anioneninterdiffusion ergäbe sich durch gegenseitigen Se- und Te - Austausch folgende Schichtung:

Modell 2:

	Phasengrenze ↓	
t = 0:	HgSe	CdTe
t > 0:	Se→	←Te
HgSe-Hg(Se,Te)-HgTe		CdSe-Cd(Se,Te)-CdTe

Es wird sich aber noch zeigen, daß diese einfachen Fälle nur unter speziellen Voraussetzungen eintreten. Im allgemeinen überlagern sich Anionen- und Kationeninterdiffusion, wobei der Überlagerungsgrad von der Unstöchiometrie der Ausgangssubstanz HgSe wesentlich abhängt. Wie sich experimentell gezeigt hat, sind die möglichen Abweichungen des CdTe von der stöchiometrischen Zusammensetzung zu gering, um die doppelte Umsetzung zu beeinflussen.
Es wird daher die doppelte Umsetzung sowohl mit Hg - gesättigtem HgSe (HgSe(Hg)), als auch mit Se - gesättigtem HgSe (HgSe(Se)) durchgeführt. Die Herstellung von HgSe(Hg) bzw. HgSe(Se) erfolgt, wie unter B I 3 erläutert.

I. Doppelte Umsetzung zwischen CdTe und HgSe bei reiner Kationendiffusion bei 400°C

Wie bereits erwähnt, treten bei der doppelten Umsetzung zwischen CdTe und HgSe i.a. Anionen- und Kationeninterdiffusion nebeneinander auf. Es gibt aber die Möglichkeit die Anionendiffusion folgendermaßen zu unterbinden, so daß nur noch Kationendiffusion stattfindet:
Durch Einbau von CdSe (T_m = 1350°C) in HgSe (T_m = 799°C) wird der Schmelzpunkt dieser Mischphase gegenüber dem HgSe erhöht. Die Anioneninterdiffusion, deren Unterdrückung erreicht werden soll, nimmt in reinem HgSe wesentlich höhere Diffusionskoeffizienten an als in einer HgSe - reichen Mischphase, weil deren Schmelzpunkt mit steigender Fremddotierung (CdSe) ansteigt (vergleiche B II 2a). Bei der Zusammensetzung $(Cd_{0,5}Hg_{0,5})Se$ ist der Schmelzpunkt hoch genug, um bei 400°C eine Anioneninterdiffusion zwischen $(Cd_{0,5}Hg_{0,5})Se$ und $(Cd_{0,5}Hg_{0,5})Te$, wie sich im folgenden zeigen wird, zu unterbinden.

Man hat es hier mit einer quasibinären doppelten Umsetzung mit reiner Kationeninterdiffusion zu tun, bei der entsprechend obigem Modell 1 folgende Reaktionszonen zu erwarten sind:

Phase II	Phase I
$(Cd_{0,5}Hg_{0,5})Se$-CdSe	HgTe-$(Cd_{0,5}Hg_{0,5})Te$

↑ Phasengrenze

1. Experimentelles

Ein rechteckiger Preßling der Ausgangsmischphase II $(Cd_{0,5}Hg_{0,5})Se$ wird in eine Matrix der Te - Mischphase I $(Cd_{0,5}Hg_{0,5})Te$ eingepreßt (8 to/cm^2). Diese Probe wird 60 min bei 400°C in 100 Torr Argon in einer geschlossenen Glasampulle erhitzt. Danach wird angeschliffen und Linescanning - Profile werden mit der HgL_α - Linie und der CdL_α - Linie aufgenommen (Abb.11).

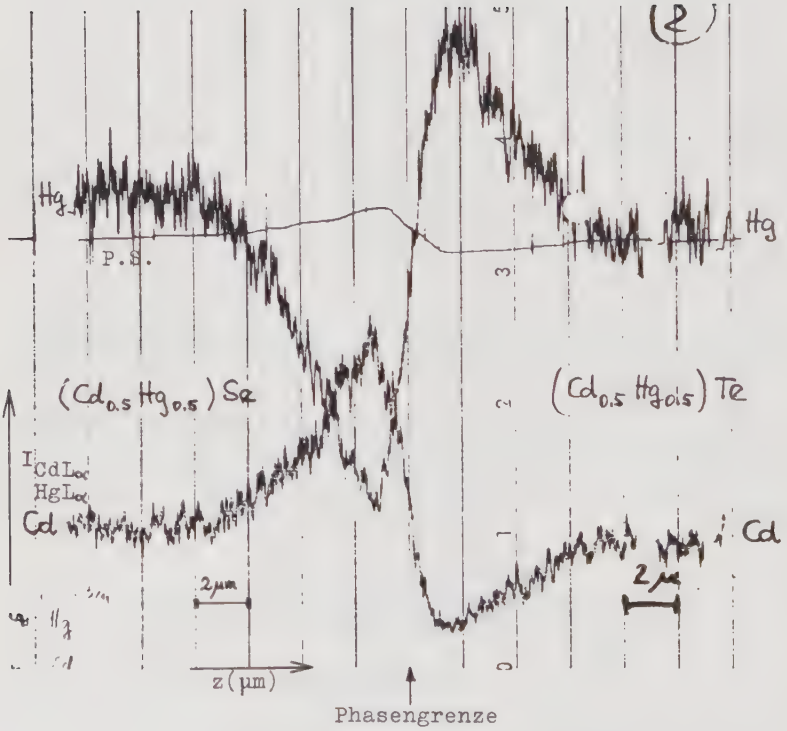


Abb.11: Cd- und Hg - Linescanning - Profile für die doppelte Umsetzung zwischen $(Cd_{0,5}Hg_{0,5})Te$ und $(Cd_{0,5}Hg_{0,5})Se$ bei 400°C nach 60 min
P.S. = Probenstrom

Nach (6) können die Massenkonzentrationen c^{II}_{HgSe} und c^{I}_{HgTe} in der Se- und der Te - Mischphase folgendermaßen bestimmt werden:

$$c^{I}_{HgTe} = F'_{I} \cdot \frac{I^{I}_{HgL_\alpha}}{I^{HgTe}_{HgL_\alpha}} \qquad \text{und} \qquad c^{II}_{HgSe} = F'_{II} \cdot \frac{I^{II}_{HgL_\alpha}}{I^{HgSe}_{HgL_\alpha}}$$

wobei $F'_{I} \approx F'_{II} \approx 1$.

Für die weitere Auswertung kann man sich auf die Hg - Konzentrationsprofile beschränken, da $x_{Cd} = (1 - x_{Hg})$.
Das auf Hg - Molenbrüche x^{I}_{Hg} und x^{II}_{Hg} umgerechnete Konzentrationsprofil ist in Abb.12 in Schritten von 1 µm mit der entsprechenden Fehlerbreite eingezeichnet.
Die Phasengrenzkonzentrationen ${}^{o}x^{I}_{Hg}(z = 0)$ und ${}^{o}x^{II}_{Hg}(z = 0)$ werden durch Extrapolation gewonnen.

2. Theoretische Behandlung

a. Gleichgewichtskonstante und Standardaffinität

Im Falle reiner Kationeninterdiffusion ist neben den Diffusionskoeffizienten in den Mischphasen die Standardaffinität A^{o} für den Kationenaustausch an der Phasengrenze ($z = 0$) für die Diffusionskinetik maßgebend.
Damit sich thermodynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze einstellen kann, müssen die anfangs ($t = 0$) gleichen Cd- und Hg - Phasengrenzkonzentrationen aufspalten (Abb.11,12). Die Größe der sich schließlich einstellenden Randkonzentrationen wird durch die Standardaffinität festgelegt.
Der Kationenaustausch kann folgendermaßen formuliert werden:

(20) $$Cd^{I} + Hg^{II} \rightleftharpoons Hg^{I} + Cd^{II}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht an der Phasengrenze läßt sich auf (20) das Massenwirkungsgesetz anwenden und die Gleichgewichtskonstante bestimmen (P):

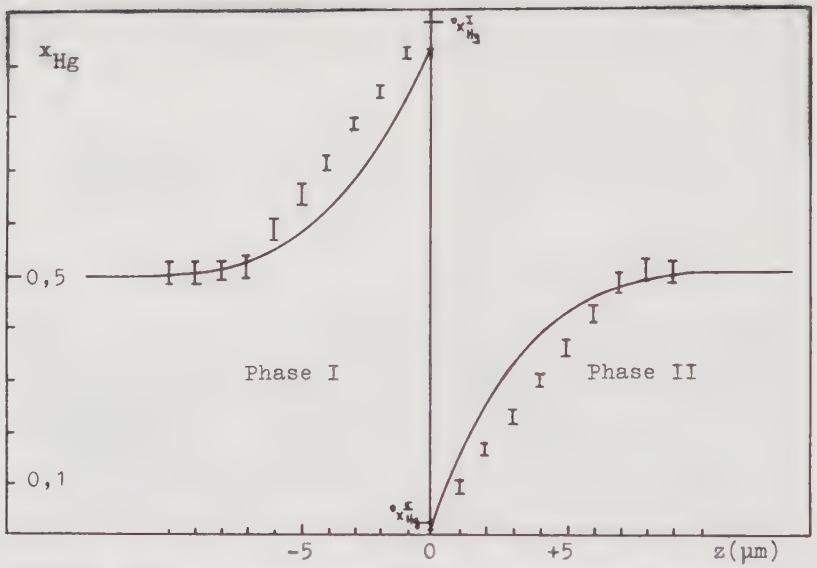


Abb.12: Hg-Konzentrationsprofil der doppelten Umsetzung zwischen $(Cd_{0,5}Hg_{0,5})Te$ und $(Cd_{0,5}Hg_{0,5})Se$ bei 400°C nach 60 min- (———): theoret. Kurve; (I): Meßpunkte aus Abb.11.

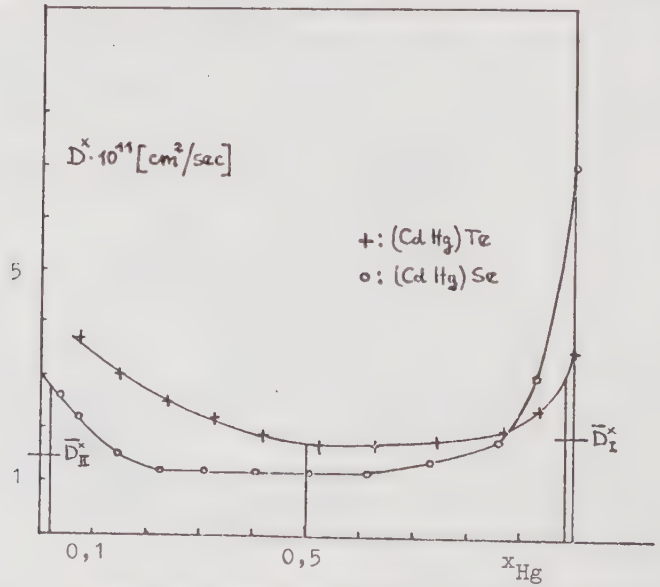


Abb.13: Konzentrationsabhängigkeit des molkonzentrationsbezogenen Interdiff.Koeff. D^x bei 400°C in den Systemen (Cd,Hg)Te und (Cd,Hg)Se

$$(21) \qquad P = \frac{{}^{o}x^{I}_{Hg} \cdot {}^{o}x^{II}_{Cd}}{{}^{o}x^{II}_{Hg} \cdot {}^{o}x^{I}_{Cd}} = \frac{{}^{o}x^{I}_{Hg}\,(1 - {}^{o}x^{II}_{Hg})}{{}^{o}x^{II}_{Hg}\,(1 - {}^{o}x^{I}_{Hg})}$$

Dabei wird näherungsweise angenommen, daß Aktivitäten (a_k^{α}) und Molkonzentrationen (x_k^{α}) etwa gleich groß sind, was strenggenommen nur in idealen Systemen erlaubt ist.

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt weiterhin für die Standardaffinität A^o:

$$(22) \qquad A^o = R.T.\ln P$$

Aus (22) und (21) erhält man:

$$(23) \qquad A^o = R.T.\ln \frac{{}^{o}x^{I}_{Hg}\,(1 - {}^{o}x^{II}_{Hg})}{{}^{o}x^{II}_{Hg}\,(1 - {}^{o}x^{I}_{Hg})}$$

Aus den extrapolierten Randkonzentrationen ${}^{o}x^{I}_{Hg} = 0{,}98$ und ${}^{o}x^{II}_{Hg} = 0{,}02$ der Abb.12 erhält man mit (23):

$$(24a) \qquad A^o = (10{,}4 \pm 2{,}0)\ [\text{kcal/mol}] \quad \text{und}$$

$$(24b) \qquad P = 2400$$

Die Standardaffinität A^o des Kationenaustausches an der Phasengrenze soll nun verglichen werden mit der Standardaffinität A^{*o} der formalen Reaktion:

$$(25) \qquad (CdTe)^{I} + (HgSe)^{II} = (CdSe)^{II} + (HgTe)^{I}$$

Es gilt $A^o = A^{*o} = -\Delta G_R$ (freie Reaktionsenthalpie für (25)), wenn Substanzen mit gleichem Anion im gleichen Gitter kristallisieren. Wenn dies nicht der Fall ist, dann unterscheiden sich A^o und A^{*o} um die Affinität der Phasenumwandlung.
Aus der Literatur findet man für die freien Bildungsenthalpien (G^f) der an der Reaktion (25) beteiligten Substanzen bei 400°C:

$G^f_{HgTe} = -5,8$ [kcal/mol] /14/
$G^f_{HgSe} = -7,9$ [kcal/mol] /6/
$G^f_{CdTe} = -8,5$ [kcal/mol] /10/
$G^f_{CdSe} = -19,7$ [kcal/mol] /15/

Daraus berechnet sich die freie Reaktionsenthalpie zu:

(26) $\Delta G_R = -9,1$ [kcal/mol] und die

Gleichgewichtskonstante P zu:

(26a) $P = 870$

Der Wert für ΔG_R stimmt im Bereich der Fehlergrenzen gut überein mit dem aus den Randkonzentrationen gewonnenen Wert (24a): $\Delta G_R = -A^o = -10,4 \pm 2,0$ [kcal/mol].

b. Einfluß der Diffusionskoeffizienten auf den Kationenaustausch an der Phasengrenze

Es wird nun eine Beziehung angegeben, mit deren Hilfe es möglich ist, den Verlauf der Kationenkonzentrationsprofile (Abb.11, 12) aus den Diffusionskoeffizienten D^{xI} und D^{xII} in den Phasen I (Te - Phase) und II(Se - Phase) und aus der Gleichgewichtskonstanten P, die aus Literaturdaten berechnet ist (26a), theoretisch zu berechnen:
Bei thermodynamischem Gleichgewicht an der Phasengrenze gilt wegen der Stetigkeit des Diffusionsstromes j:

$$j^I_k\Big|_{z=0} = j^{II}_k\Big|_{z=0}$$ und mit dem 1. Fickschen Gesetz:

(27a) $$D^{xI} \text{ grad } x^I_k\Big|_{z=0} = D^{xII} \text{ grad } x^{II}_k\Big|_{z=0}, \quad k = Cd, Hg$$

außerdem gilt Gleichung (21):

(27b) $$P = \frac{{}^o x^I_{Hg} \, (1 - {}^o x^{II}_{Hg})}{{}^o x^{II}_{Hg} \, (1 - {}^o x^I_{Hg})}$$

Die Beziehungen 27a,b sind Randbedingungen für die Diffusionsgleichungen in den beiden Phasen I und II (2. Ficksches Gesetz):

$$\frac{\partial}{\partial t} x^{I}_{Hg} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D^{xI} \operatorname{grad} x^{I}_{Hg} \right) \quad \text{und}$$

(28)

$$\frac{\partial}{\partial t} x^{II}_{Hg} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D^{xII} \operatorname{grad} x^{II}_{Hg} \right)$$

Als Anfangsbedingungen für das Differentialgleichungssystem (28) gelten:

$$x^{I}_{Hg} = 0{,}5 \text{ für } t = 0 \text{ und } z \leq 0$$

(29)

$$x^{II}_{Hg} = 0{,}5 \text{ für } t = 0 \text{ und } z \geq 0$$

Wenn D^{xI} und D^{xII} als konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizienten angenommen werden, dann läßt sich (27 - 29) lösen /1/:

$$x^{I}_{Hg}(z,t) = 1-x^{I}_{Cd} = 0{,}5-0{,}5(0{,}5-f(P,Q)) \operatorname{erfc} \left(\frac{-z}{2\sqrt{D^{I}t}} \right); -\infty < z \leq 0$$

(30)

$$x^{II}_{Hg}(z,t) = 1-x^{II}_{Cd} = 0{,}5+0{,}5Q(0{,}5-f(P,Q)) \operatorname{erfc} \left(\frac{+z}{2\sqrt{D^{II}t}} \right); +\infty > z \geq 0$$

mit $Q = \left(D^{I}/D^{II} \right)^{1/2}$ und

$$f(P,Q) = (2Q-2PQ)^{-1} \left[1+2Q+P-\sqrt{((1+2Q+P)^2-(6+3Q-2P+PQ)(1-P)Q)} \right]$$

$t = 3600$ sec

In Abb.12 ist der berechnete (durchgezogene Linie) und der gemessene Konzentrationsverlauf für Hg eingezeichnet. Die für die Rechnung verwendeten D^{xI} und D^{xII} sind aus Abb.4 u.9 entnommen und nach (8) von D^{c} in D^{x} umgerechnet (Abb.13). Da (30) nur für konzentrationsunabhängige D gilt, werden D^{xI} und D^{xII} gemittelt (Abb.13) zu :

$\overline{D^{xI}} = 1{,}9.10^{-11}\ [cm^2/s]$ und $\overline{D^{xII}} = 1{,}5.10^{-11}\ [cm^2/s]$
Für P wird in (30) der aus Literaturdaten gewonnene Wert (26a) verwendet.
Die theoretischen und die gemessenen Werte in Abb.12 stimmen gut überein. Die Abweichungen rühren hauptsächlich daher, daß konstante Diffusionskoeffizienten verwendet wurden.

Der Fall der doppelten Umsetzung mit reiner Anioneninterdiffusion konnte experimentell nicht verwirklicht werden. Es dürfte aber auf Grund des Modells 2 (S.40) ein ähnlicher Verlauf der Anionenkonzentrationen zu erwarten sein, wie der der Kationenkonzentrationen in Abb.11 bei reiner Kationeninterdiffusion. Also müßten insbesondere an der Phasengrenze die Anionenkonzentrationen aufspalten.

II. Doppelte Umsetzung zwischen CdTe und Hg - gesättigtem Quecksilberselenid (HgSe(Hg))

Bei der doppelten Umsetzung mit gleichzeitiger Anionen- und Kationendiffusion laufen die in den Modellen 1 und 2 (S.40) angegebenen Vorgänge nebeneinander ab.
Im folgenden wird die doppelte Umsetzung zwischen CdTe und HgSe(Hg) untersucht.

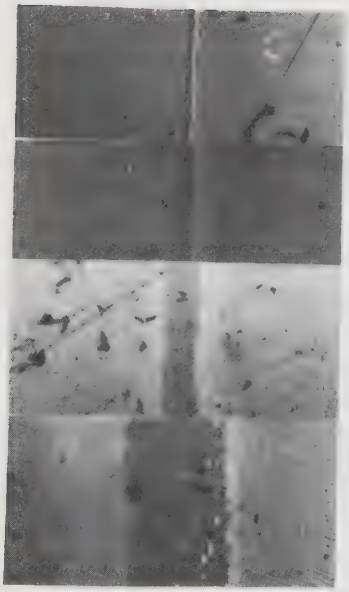
1. Experimentelles und Meßergebnisse

Die Ausgangssubstanzen CdTe und HgSe(Hg) werden vorbehandelt, wie in B I 5 beschrieben.
Ein Preßling von polykristallinem CdTe wird in eine Matrix von polykristallinem HgSe eingepreßt (8 to/cm^2).
Diese Proben werden bei 400°, 450°, 500° und 550°C in Glasampullen ($\approx 1 cm^3$), in denen 100 Torr Argondruck herrscht, verschieden lange getempert (10 min bis maximal 16 Stunden).

Um die Unstöchiometrie des HgSe(Hg) auch während der doppelten Umsetzung zu erhalten, ist es nicht notwendig, daß Hg in den Reaktionsraum gegeben wird, denn es hat sich gezeigt, daß die doppelte Umsetzung qualitativ und quantitativ genau gleich verläuft, ob nun Hg im Reaktionsraum vorhanden

Abb.14: Mikroskopaufnahmen der Reaktionszonen der doppelten Umsetzung

HgSe(Hg) CdTe



HgSe(Hg) CdTe

Abb.14a:
Reaktionstemperatur T = 400°C
Temperzeit t = 120 min

Abb.14b:
T = 450°C
t = 120 min

Abb.14c:
T = 500°C
t = 50 min

Abb.14d:
T = 550°C
t = 30 min

ist oder nicht. Dies dürfte daran liegen, daß die Zeit, die notwendig ist, bis eventuelle Änderungen der Unstöchiometrie des HgSe(Hg) bis zur Phasengrenze vordringen können, wesentlich länger ist als die Reaktionsdauer der doppelten Umsetzung.
Nach dem Tempern werden die Proben angeschliffen und im Auflichtmikroskop photographiert (Abb.14). Senkrecht zu den Reaktionszonen werden Linescanning - Profile mit der HgL_{α}- der CdL_{α}- der SeK_{α}- und der TeL_{α}- Linie aufgenommen (Abb.16,18,20).
Die auf Molenbrüche umgerechneten Profile sind in den Abbildungen 15, 17 19 und 21 wiedergegeben.

a. Besprechung der Konzentrationsprofile der doppelten Umsetzung mit HgSe(Hg)

Die "Einsatztemperatur" der doppelten Umsetzung liegt bei etwa 300°C. Nach 17 Stunden Temperzeit erhält man eine Reaktionsschicht der Breite <1 µm, die sich im Auflichtmikroskop bei 500 - facher Vergrößerung gerade noch erkennen läßt, aber für eine quantitative Auswertung in der Mikrosonde zu schmal ist.
Erst ab 400°C und einer Temperzeit von 16 Stunden erhält man Reaktionszonen, die mit der Mikrosonde gut meßbar sind.
Im folgenden sollen die in Molenbrüche umgerechneten Konzentrationsprofile der doppelten Umsetzung (Abb.15,17,19,21) und die Mikroskopaufnahmen (Abb.14) herangezogen werden, um die Schichtenfolge in den Reaktionszonen zu beschreiben. Dabei wird für eine bestimmte Temperatur das Konzentrationsprofil jeweils nur für eine Temperzeit besprochen, da sich gezeigt hat, daß nach verschiedenen Reaktionszeiten sich im wesentlichen nur die Breiten der Reaktionszonen, aber nicht deren Randkonzentrationen ändern.

Das Vorliegen einer Phasengrenze erkennt man daran, daß hier die Konzentrationsprofile von Cd,Hg,Se und Te Unstetigkeiten ($\triangleq$ Konzentrationssprünge) aufweisen; außerdem zeigt der Probenstrom ebenfalls eine Unstetigkeitsstelle (Abb.16,18,20). Echte Konzentrationssprünge können in den Linescanning -

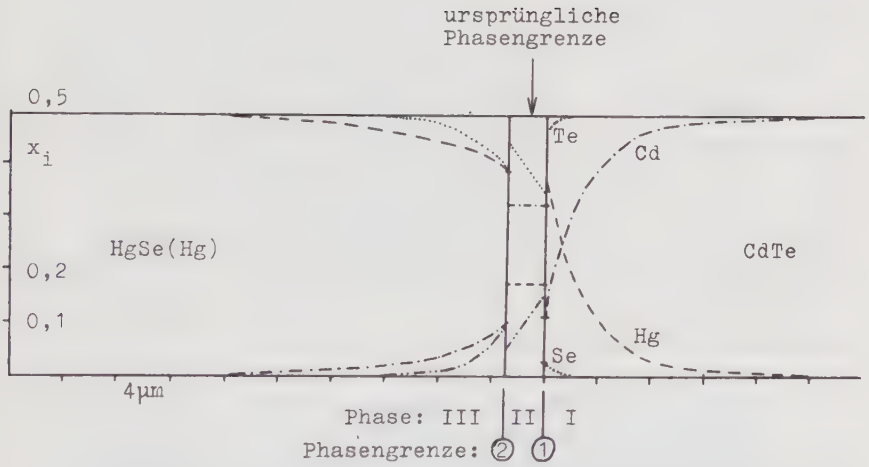


Abb.15:

Molkonzentrationsprofile der doppelten Umsetzung bei 400°C nach 16 Stunden mit HgSe(Hg).
$x_i = x_{Cd}, x_{Hg}, x_{Se}, x_{Te}$ = Molenbruch, der auf das Gesamtgitter bezogen ist.

Profilen wegen des begrenzten Auflösungsvermögens der Mikrosonde natürlich nicht auftreten, vielmehr erstrecken sich solche "Unstetigkeiten" der Profile über 2-3µm.
Die so gefundenen Phasengrenzen fallen mit den in den Mikroskopaufnahmen (Abb.14) als scharfe hell - dunkel - Grenzen erkennbaren Phasengrenzen 1 und 2 zusammen.

Doppelte Umsetzung bei 400°C nach 16 Stunden (Abb.14,15)

Ausgehend vom reinen CdTe findet man in der Nähe der Reaktionszone (Abb.14,15) eine helle Mischzone (Phase I in Abb.15) aus CdTe und HgTe, deren Hg - Konzentration in Richtung zur Phasengrenze 1 (Abb.14,15) kontinuierlich zunimmt, um an der Phasengrenze 1 einen Wert von etwa $x_{Hg} = 0,38$ anzunehmen. Analog nimmt in diesem Bereich die Cd - Konzentration ab (wegen $x_{Cd} = 0,5 - x_{Hg}$) bis zum Molenbruch $x_{Cd} = 0,12$.
Wegen der lückenlosen Mischkristallbildung zwischen CdTe und HgTe /16/ sollte man an der Phasengrenze 1 die Entstehung von reinem HgTe erwarten. Wie aber aus Abb.15 zu ersehen ist, enthält das (Cd,Hg)Te etwas Se ($x_{Se} = 0,03$), das vom HgSe herüberdiffundiert sein muß; dieser geringe Selengehalt bewirkt anscheinend die Ausscheidung einer neuen Phase und damit die Entstehung der Phasengrenze 1.
An der Phasengrenze 1 erfolgt ein Konzentrationssprung (bzw. eine Vierkomponentenmischungslücke) von etwa $(Cd_{0,24}Hg_{0,76})(Se_{0,06}Te_{0,94})$ nach $(Cd_{0,65}Hg_{0,35})(Se_{0,70}Te_{0,30})$.-
Die Indexangaben sind Molenbrüche, die sich nur auf das Anionenteilgitter beziehen, während sich die mit x_i bezeichneten Molenbrüche auf alle vier Komponenten beziehen.-
In der Phase II zwischen Phasengrenze 1 und Phasengrenze 2 bleiben x_{Cd} und x_{Hg} etwa konstant, und nur x_{Se} steigt von 0,35 auf 0,45 an, entsprechend fällt x_{Te} von 0,15 auf 0,05 ab. Phase II besteht also größtenteils aus CdSe ($\approx$65%).

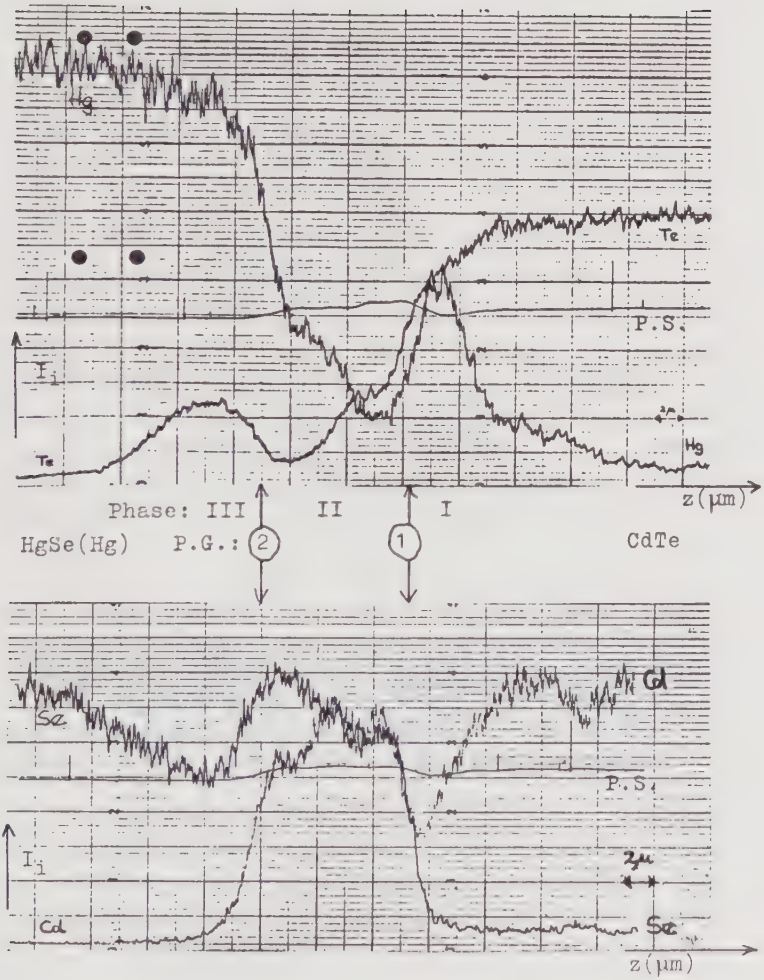


Abb.16: Linescanning - Profile der doppelten Umsetzung mit HgSe(Hg) bei 450°C nach 60 min
P.G. = Phasengrenze, $I_i = I_{CdL_\alpha}, I_{HgL_\alpha}, I_{SeK_\alpha}, I_{TeL_\alpha}$
P.S. = Probenstrom

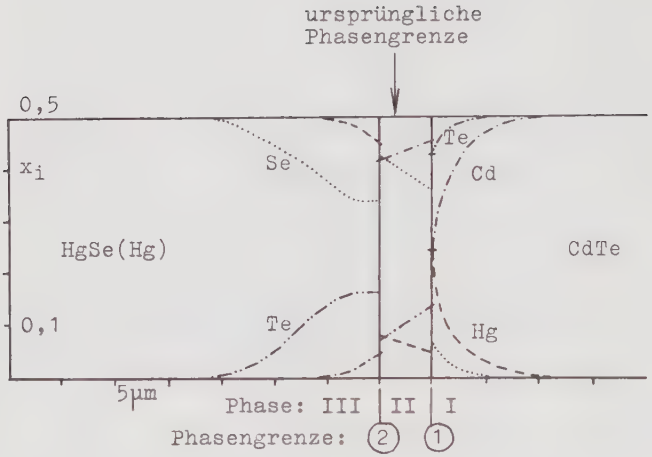


Abb.17: Molkonzentrationsprofile der doppelten Umsetzung mit HgSe(Hg) bei 450°C nach 60 min.
x_i = der auf alle vier Komponenten i = Cd,Hg,Se,Te bezogene Molenbruch

Die Phasengrenze 2 trennt die Phasen II und III mit den Randkonzentrationen

$x_{Cd}^{II} = 0,32 = 0,50 - x_{Hg}^{II}$, $x_{Se}^{II} = 0,45 = 0,50 - x_{Te}^{II}$ und
$x_{Cd}^{III} = 0,10 = 0,50 - x_{Hg}^{III}$, $x_{Se}^{III} = 0,40 = 0,50 - x_{Te}^{III}$.

In der Phase III andern sich die Anionen- und die Kationenkonzentrationen kontinuierlich zu den Werten des reinen HgSe hin. Es zeigt sich dabei, daß Cd weiter ins HgSe eindiffundiert ist als das Te.

Doppelte Umsetzung bei 450°C nach zwei Stunden (Abb.14,16,17)

Während bei 400°C die Phase II nach 16 Stunden nur eine Breite von etwa 3 µm hat, ist sie bei 450°C schon nach 2h auf 5 µm angewachsen (Abb.14,17). Weiter fällt auf, daß nun auch die Anionendiffusion stärker am Reaktionsgeschehen teilhat (höhere Se- und Te - Konzentrationen in Phase I u.III). An der Phasengrenze 1 besteht ein Phasensprung zwischen den Mischsystemen $(Cd_{0,5}Hg_{0,5})(Se_{0,14}Te_{0,86})^{I}$ und $(Cd_{0,9}Hg_{0,1})(Se_{0,7}Te_{0,3})^{II}$ (Abb.19). An der Phasengrenze 2 hat man für Phase II die Randkonzentrationen

$(Cd_{0,84}Hg_{0,16})(Se_{0,86}Te_{0,14})$ und für Phase III $(Cd_{0,1}Hg_{0,9})(Se_{0,7}Te_{0,3})$. In Phase II variiert also der CdSe-Gehalt zwischen etwa 72% (Phasengrenze 1) und 84% (Phasengrenze 2). Bei 400°C enthielt Phase II hingegen nur 65% CdSe.

Die Verhaltnisse in Phase III sind bei 450°C anders als bei 400°C: Erstens erhält man höhere Anionenrandkonzentrationen und geringere Kationenrandkonzentrationen und zweitens diffundiert nun Te weiter ins HgSe hinein als das Cd (gesteigerte Anionendiffusion!).

Doppelte Umsetzung bei 500°C nach 50 min (Abb.14,18,19)

Die Phase II erreicht nun eine Breite von 10 µm (Abb.14,19). Die Randkonzentrationen der Phase II sind nur wenig verschieden von denen bei 450°C, lediglich die Kationenkonzentrationen haben sich um etwa 0,05 verändert.

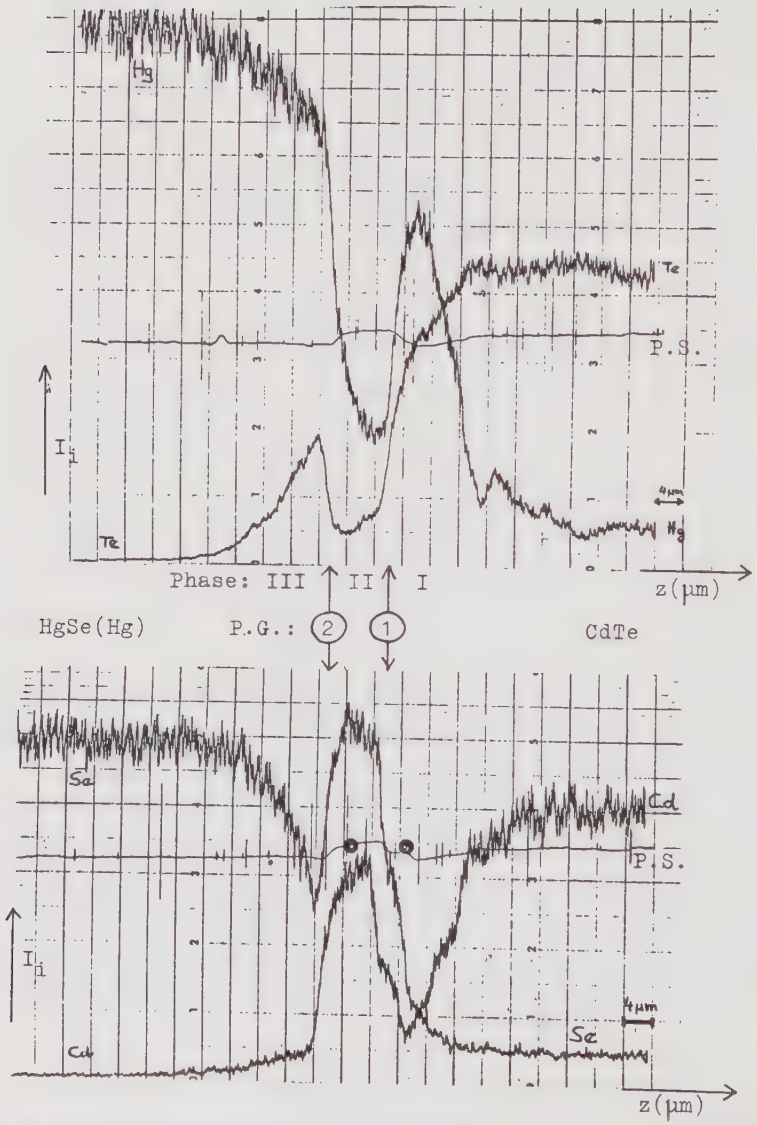


Abb.18: Linescanning - Profile der doppelten Umsetzung mit HgSe(Hg) bei 500°C nach 50 min

P.G. = Phasengrenze, $I_i = I_{CdL_\alpha}, I_{HgL_\alpha}, I_{SeK_\alpha}, I_{TeL_\alpha}$

P.S. = Probenstrom

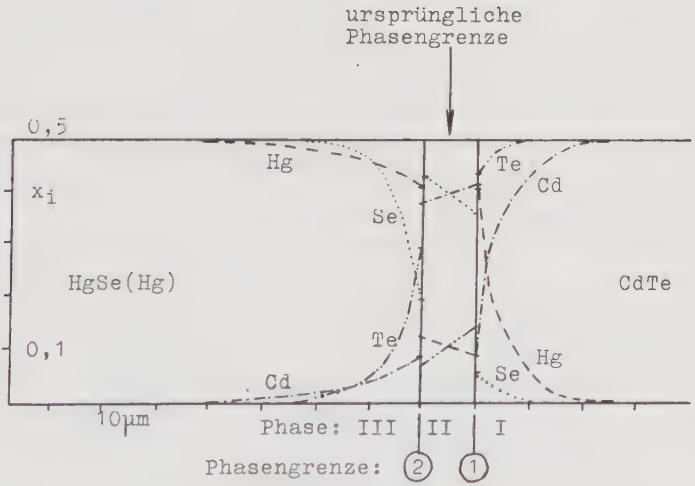


Abb.19: Molkonzentrationsprofile der doppelten Umsetzung mit HgSe(Hg) bei 500°C nach 50 min
x_i ist der auf alle vier Komponenten i = Cd,Hg,Se,Te bezogene Molenbruch

In Phase I ist die Randkonzentration an HgTe auf etwa 80% angestiegen. Das Hg ist ungefähr 20 µm weit ins CdTe eindiffundiert, etwa doppelt so weit, wie das Selen. In Phase III ist die x_{Te}^{III} - Randkonzentration auf etwa 0,3 angestiegen.

Doppelte Umsetzung bei 550°C nach 30 min (Abb.14,20,21)
Die Randkonzentrationen der Phasen I und II an der Phasengrenze 1 sind dieselben wie bei 500°C.
Die Breite der Phase II ist sehr stark angestiegen (Abb.14, 21) trotz Verringerung der Temperzeit. Innerhalb der Phase II hat man gegenüber den niedrigeren Temperaturen (450°C, 500°C) einen größeren Unterschied der Kationenrandkonzentrationen und einen kleineren Unterschied der Anionenrandkonzentrationen. Der Kationenkonzentrationsgradient ist etwa gleichgeblieben, während sich der Anionenkonzentrationsgradient stark verringert hat.
In Phase III ist bemerkenswert, daß sich über eine Breite von ungefähr 30 µm eine konstante Anionenkonzentration einstellt (x_{Te} = 0,24), während die Kationenkonzentration sich kontinuierlich ändert.
Das zeigt, daß die Anioneninterdiffusion über die Phasengrenze 2 hinweg (gegenüber 500°C) sehr stark zugenommen hat. Die konstante Anionenkonzentration in Phase II wird durch die spezielle Lage der Mischungslücke im System (Cd,Hg)(Se,Te) verursacht (vergleiche Abb.24).

b. Wachstumsgesetz der Reaktion

In den Mikroskopaufnahmen der Schliffbilder (Abb.14) erkennt man deutlich zwei scharfe Phasengrenzen 1 und 2 (hell - dunkel- Grenzlinie). Die Abstände (l in µm) zwischen diesen beiden Phasengrenzen werden in Abhängigkeit von Temperzeit (t) und Temperatur gemessen (Tabelle 8). Wenn man l^2 gegen t in einem Diagramm aufträgt (Abb.22), dann gilt für die Bereiche, die sich durch eine Gerade approximieren lassen, ein parabolisches Wachstumsgesetz der Produktphase zwischen den Phasengrenzen 1 und 2 (Phase II)

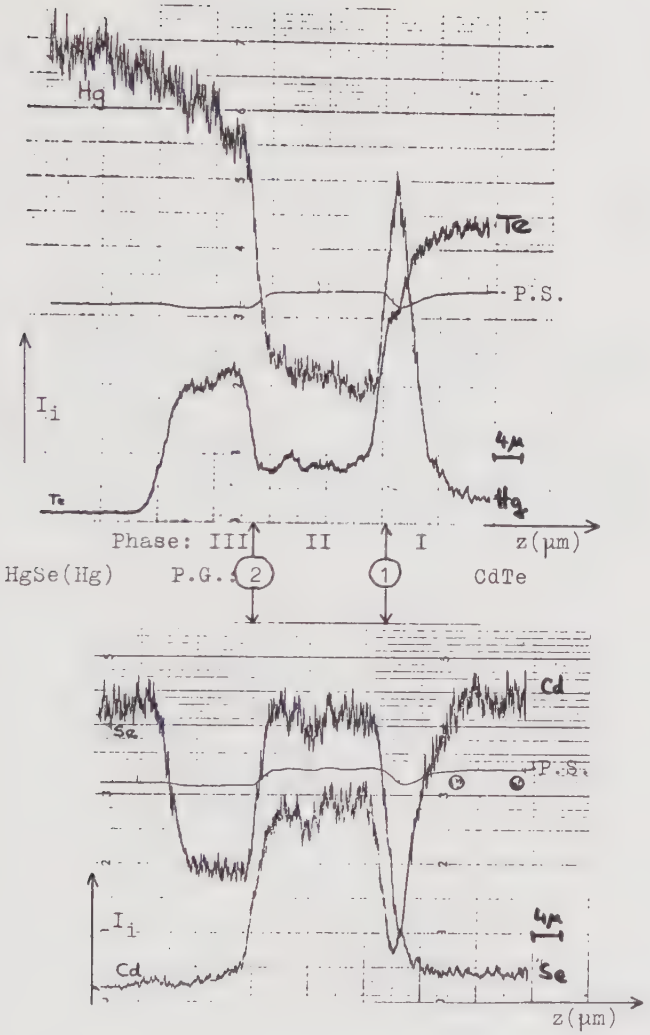


Abb.20: Linescanning - Profile der doppelten Umsetzung mit HgSe(Hg) bei 550°C nach 50 min
P.G. = Phasengrenze, $I_i = I_{CdL_\alpha}, I_{HgL_\alpha}, I_{SeK_\alpha}, I_{TeL_\alpha}$
P.S. = Probenstrom

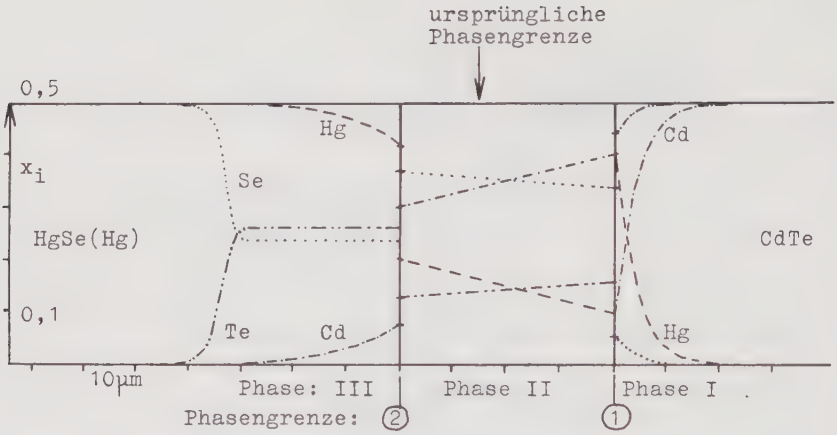


Abb.21: Molkonzentrationsprofile der doppelten Umsetzung mit HgSe(Hg) bei 550°C nach 30 min
x_i = auf alle 4 Komponenten i = Cd,Hg,Se,Te bezogener Molenbruch

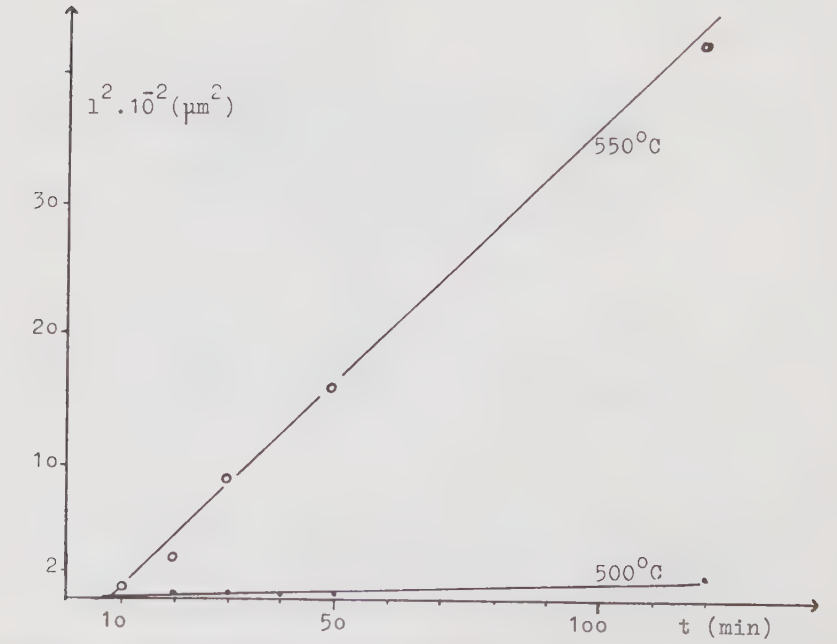


Abb.22: Parabolisches Zeitgesetz für das Wachstum der Phase II der doppelten Umsetzung mit HgSe(Hg)

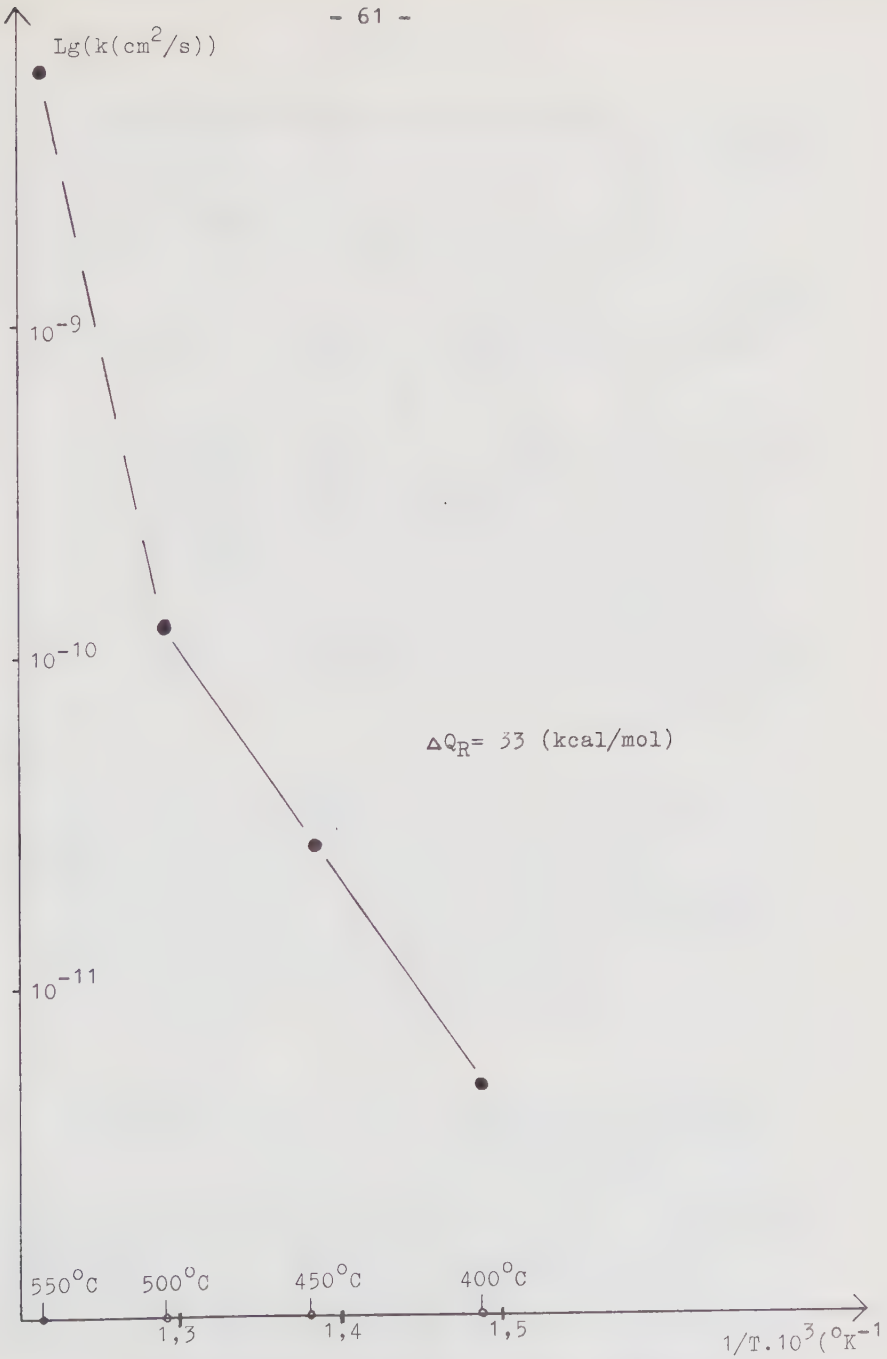


Abb.23: Bestimmung der Reaktionsaktivierungsenthalpie(ΔQ_R) in Phase II der doppelten Umsetzung mit HgSe(Hg)

nach der für diffusionsbestimmte Reaktionen bekannten Beziehung:

(31) $l^2 = k.t$ k = Parabelkonstante

Tabelle 8

min	400°C	450°C	500°C	550°C
10				9±2
20			3,5±0,2	17±2
30		2,0±0,2	4,4±0,2	30±3
40				
50	1,5±0,2		7,0±1,0	40±3
60				
120	2,0±0,2	4,5±0,5	8,0±1,0	65±3
k [cm^2/s]	5.10^{-12}	$2,7.10^{-11}$	$1,2.10^{-10}$	$6,7.10^{-9}$

Trägt man gemäß der Arrheniusbeziehung:
$k = k_o.\exp - \Delta Q_R/RT$ in einem Diagramm lg k gegen 1/T auf (Abb.23), so erhält man aus der Steigung der Arrheniusgeraden die Aktivierungsenthalpie für das Schichtdickenwachstum ΔQ_R der Phase II. Es ergibt sich ein Mittelwert von ΔQ_R = 53 kcal/mol zwischen 400°C und 500°C.
Der k - Wert bei 550°C fällt nicht auf die Arrheniusgerade; dies deutet auf ein höheres ΔQ_R und auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus für T > 500°C.

c. Allgemeine Bemerkungen zu den Mikroskopaufnahmen der Reaktionszonen (Abb.14)

Es fällt bei allen vier Reaktionstemperaturen auf, daß von Phasengrenze 1 aus in das CdTe hinein ungleichmäßige, helle, fjordartige Diffusionszonen existieren, die - über größere Bereiche gemittelt - eine einheitliche Breite erkennen lassen (Phase I). Es ist ziemlich sicher, daß diese "Fjorde" durch Interdiffusion von Cd und Hg über Korngrenzen im CdTe ent-

stehen, wobei CdTe - Kriställchen wie Inseln "umspült" werden (Abb.14).
Die jeweils angegebene Breite der Phase I (Abb.15,17,19,21) richtet sich nach den schmalsten Stellen und zeigt daher an, wie weit die Volumendiffusion ungefähr in das CdTe eindringt und nur dies interessiert für die doppelte Umsetzung. Außerdem werden nur an solchen Stellen Konzentrationsprofile gemessen, wo die Korngrenzendiffusion vernachlässigbar ist.

2. Modellvorstellungen zur doppelten Umsetzung mit HgSe(Hg)

a. Definition und Lage der ursprünglichen Phasengrenze

Als Ort der "ursprünglichen Phasengrenze" wird der Ort der Phasengrenze zwischen CdTe und HgSe zur Zeit t = 0 bezeichnet. Nur in einfachen Fällen verharrt die Phasengrenze an dieser Stelle. In der Regel fällt die ursprüngliche Phasengrenze weder mit der Phasengrenze 1 noch mit der Phasengrenze 2 zusammen (Abb.17,19,21). Für die Klärung des Reaktionsmechanismus ist es wichtig, die Lage der ursprünglichen Phasengrenze zu kennen.
In Interdiffusionsystemen, in denen die stöchiometrischen Verhältnisse gewahrt bleiben, fällt die ursprüngliche Phasengrenze mit der sog. Matanoebene zusammen /3/. Die Lage dieser Matanoebene ($z = z_o$) findet man anhand des Konzentrationsprofils ($c = c(z)$ bzw. $z = z(c)$) des diffundierenden Elementes mit Hilfe der Beziehung /3/:

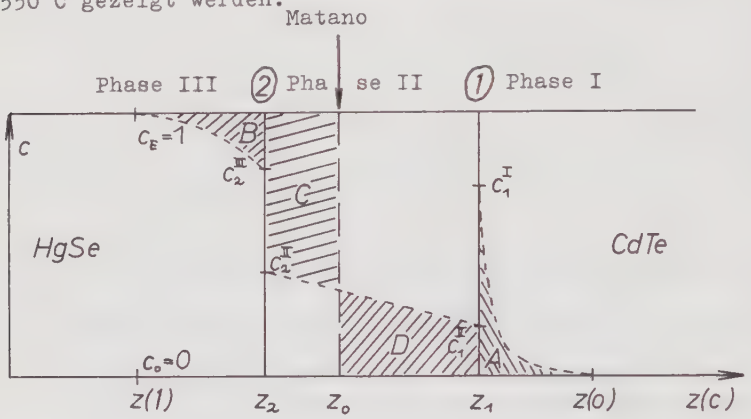
$$(32) \qquad \int_{c=c_o}^{c=c_E} (z(c) - z_o)\,dc = 0$$

c_o = Anfangskonzentration mit $\left.\frac{dc}{dz}\right|_{c=c_o} = 0$

c_E = Endkonzentration mit $\left.\frac{dc}{dz}\right|_{c=c_E} = 0$

Die Funktion z(c) ist bei der doppelten Umsetzung, wie die Abbildungen 15, 17, 19 und 21 zeigen, keine stetig integrierbare Funktion. Die Integration (32) muß daher in drei Schritten erfolgen, entsprechend den drei stetigen Kurven-

stücken. Dies soll am Beispiel der Funktion $z(c_{Hg})$ bei 550°C gezeigt werden:



$z_1 = z(c_1^{II}) = z(c_1^I)$; $z_2 = z(c_2^{II}) = z(c_2^{III})$.

Die Beziehung (32) ist gleichbedeutend mit

$$A + D = B + C \text{ , wobei:}$$

$$A = \int_0^{c_1^I} (z(c) - z_1)dc \qquad \text{mit } z_1 < z < z(0)$$

$$B = \int_{c_2^{III}}^{1} (z(c) - z(1))dc \qquad \text{mit } z(1) < z < z_2$$

$$C = (1 - c_2^{II})(z_0 - z_2) + (1/2).(z_0 - z_2)(c_2^{II} - c(z_0))$$

$$D = (z_1 - z_0)c_1^{II} + (1/2)(z_1 - z_0)(c(z_0) - c_1^{II})$$

Die Integration des Kurvenstückes zwischen z_2 und z_1 vereinfacht sich (C und D), da die Konzentrationsprofile zwischen den Phasengrenzen 1 und 2 stets einen linearen Verlauf zeigen. Die Flächen A,B,C und D werden durch graphische Integration bestimmt.
Den Ort z_0 erhält man endlich, indem man ihn so wählt, daß A + D = B + C.

Führt man dieses Verfahren für die vier Konzentrationsprofile der doppelten Umsetzung durch, so erhält man aus

dem Cd - Profil, dem Hg - Profil, dem Se - Profil und dem Te - Profil jeweils eine elementspezifische Matanoebene. Es zeigt sich, daß alle vier Matanoebenen an ein und derselben Stelle (z_0), etwa in der Mitte zwischen den Phasengrenzen 1 und 2 liegen. Damit ist eindeutig der Ort der ursprünglichen Phasengrenze bestimmt (Abb.17,19,21).

b. Modellvorstellung zur Überlagerung von Anionen- und Kationendiffusion bei der doppelten Umsetzung mit HgSe(Hg)

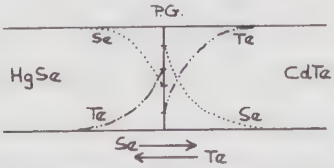
Bei ausschließlicher Kationendiffusion während der doppelten Umsetzung ergibt sich, wie bereits früher diskutiert wurde, folgende Schichtung der Reaktionszone:

HgSe-(Cd,Hg)Se-CdSe ‖ HgTe-(Cd,Hg)Te-CdTe ;

bei reiner Anionendiffusion ergäbe sich:

HgSe-Hg(Se,Te)-HgTe ‖ CdSe-Cd(Se,Te)-CdTe .

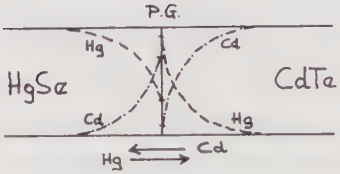
Es erfolgt also an den Phasengrenzen eine Aufspaltung der Konzentrationsprofile der diffundierenden Partner, wobei die Randkonzentrationen an den Phasengrenzen, bei thermodynamischem Gleichgewicht dortselbst, durch die Standardaffinität für den Austausch dieser Partner bestimmt werden (C I 2). Aufspaltung der Konzentrationsprofile an einer Phasengrenze bedeutet (bei positiver Affinität) für den Verlauf derselben, daß ein elementspezifisches Konzentrationsprofil - in Diffusionsrichtung des betreffenden Elementes - einen Sprung zu höherer Konzentration an der Phasengrenze aufweist (vergleiche Abb.12). Für Anionendiffusion z.B.:



P.G. = Phasengrenze

Dies ist der für Anioneninterdiffusion charakteristische Konzentrationsverlauf bei thermodynamischem Gleichgewicht an der Phasengrenze.

Für Kationeninterdiffusion (vergleiche auch Abb.12):



P.G. = Phasengrenze

Dies ist der für Kationeninterdiffusion charakteristische Konzentrationsverlauf an der Phasengrenze, wenn an dieser thermodynamisches Gleichgewicht für den Kationenaustausch herrscht.

Hiermit sind qualitative Kriterien gegeben, um auf Grund des Konzentrationsverlaufs der Elemente an einer Phasengrenze Schlüsse auf den Mechanismus der Phasengrenzreaktion zu ziehen.
Falls nun bei der Überlagerung von Anionen- und Kationeninterdiffusion diese einander nicht zu stark beeinflussen, kann mit obigen Kriterien in etwa festgestellt werden, an welcher Phasengrenze eine Anionengrenzreaktion und an welcher eine Kationengrenzreaktion stattfindet. Aus den Abbildungen 19 und 21 ist daher ersichtlich, daß die Phasengrenze 1 im wesentlichen der Kationeninterdiffusion und Phasengrenze 2 der Anioneninterdiffusion zuzuschreiben ist.
Dagegen zeigen die Anionen an der Phasengrenze 1 einen für eine gewöhnliche Mischungslücke (negative Affinität) charakteristischen Konzentrationssprung (Abb.24) zu niedrigeren Konzentrationen (in Diffusionsrichtung des betreffenden Anions). Die Kationen zeigen an der Phasengrenze 2 eine Mischungslücke an, wie auch aus den Vierkomponentenphasendiagrammen in Abb.24 zu ersehen ist.
Berücksichtigt man nun außerdem noch den Ort der ursprünglichen Phasengrenze (Abb.19,21), dann läßt sich folgendes über den Reaktionsmechanismus der doppelten Umsetzung feststellen:

Falls nur Anionen - oder nur Kationeninterdiffusion vorhanden wären, dann gäbe es nur eine ortsfeste Phasengrenze am Ort der ursprünglichen Phasengrenze. Da aber zwei Phasengrenzen in etwa gleicher Entfernung diesseits und jenseits

vom Ort der ursprünglichen Phasengrenze vorhanden sind, muß die der Kationengrenzreaktion zuzuschreibende Phasengrenze 1 auf Grund des Einflusses der Anionendiffusion in das CdTe hineingewandert sein, während die der Anionengrenzreaktion zuzuschreibende Phasengrenze 2 durch den Einfluß der Kationendiffusion ins HgSe hineingewandert ist.

Bei einem solchen Überlagerungsmechanismus bildet sich zwischen den Phasengrenzen 1 und 2 eine Phase (II), die im wesentlichen sowohl aus der Substanz links der Phasengrenze bei reiner Kationeninterdiffusion (Modell 1 S.40), als auch aus der Substanz rechts der Phasengrenze bei reiner Anioneninterdiffusion (Modell 2 S.40) besteht. Dies ist - nach den Modellen auf Seite 40 - in beiden Fällen CdSe. Also besteht die Phase II hauptsächlich aus CdSe. Letzteres hat sich experimentell bestätigt (Abb.17,19,21), wie folgende Tabelle zeigt:

	450°C	500°C	550°C
Ungefähre Molkonz. CdSe in Phase II [%]	85	80	70
Temperzeit [min]	120	50	30

Aus demselben Grund wie oben müßte rechts der Phasengrenze 1 im wesentlichen HgTe und links der Phasengrenze 2 ebenfalls HgTe vorliegen. Auch dies wird durch das Experiment bestätigt. Denn, wie z.B. aus Abb.19 ersichtlich ist, grenzen bei 500°C an die Phase II bei Phasengrenze 1 etwa 80% HgTe, bei Phasengrenze 2 60% HgTe an; bei 450°C und 550°C findet man ähnlich hohe HgTe-Randkonzentrationen (Abb.17,21).

Maßgebend für den Reaktionsmechanismus und die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Vorgang mit der höchsten Aktivierungsenthalpie der Diffusion (ΔQ). Für das Wachstum der Phase II wird in C II 1b die Reaktionsaktivierungsenthalpie ΔQ_R zu 33 kcal/mol (für $T \leq 500°C$) bestimmt. Es gilt nun denjenigen Diffusionsvorgang innerhalb Phase II zu finden,

dessen ΔQ in dieser Größenordnung liegt.
Nicht in Frage kommen die Kationeninterdiffusion in CdSe - HgSe ($\Delta Q(c)$ = 7 bis 26 [kcal/mol]) und CdTe - HgTe ($\Delta Q(c)$ = 5 bis 15 [kcal/mol]). Denn nach B III und B V liegen deren Aktivierungsenthalpien deutlich unter 33 [kcal/mol] (für $T \leq 500^{\circ}C$).
Das bedeutet aber, daß für das Wachstum von Phase II (ΔQ = 33 [kcal/mol]) die Kationeninterdiffusion nicht der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang sein kann. Es bleibt also nur die Anioneninterdiffusion übrig.
Dafür spricht ein ΔQ zwischen 21 [kcal/mol] (c_{HgTe} = 0,1) und 41 [kcal/mol] (c_{HgTe} = 0,9) des Systems Hg(Se,Te) (Tabelle 4). Da die Phase II aber keine reine Hg(Se,Te) - Mischphase ist, sondern noch CdSe enthält, dürfte ΔQ etwas höher liegen, denn Beimischung einer hochschmelzenden Komponente (CdSe) erniedrigt, wie in B II 2 besprochen, den Diffusionskoeffizienten und erhöht bei gleichbleibendem Diffusionsmechanismus die Aktivierungsenthalpie der Diffusion.
Da die Reaktionsaktivierungsenthalpie ΔQ_R = 33 [kcal/mol] also am ehesten mit den Diffusions - Aktivierungsenthalpien in den Anioneninterdiffusionssystemen übereinstimmt, dürfte die Anioneninterdiffusion der das Wachstum von Phase II bestimmende Vorgang sein (für $T \leq 500^{\circ}C$).
Wenn man also die Anioneninterdiffusion beschleunigend oder bremsend beeinflussen könnte (z.B. durch Dotierung), so hätte dies starken Einfluß auf das Reaktionsgeschehen in Phase II (vergleiche Abschnitt III).

c. Vierkomponenten - Phasendiagramm

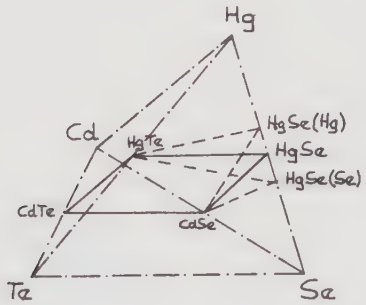
Die Mischungslücken an den Phasengrenzen 1 und 2 der doppelten Umsetzung lassen sich etwas übersichtlicher in einem Vierkomponenten - Phasendiagramm darstellen.
Da die doppelte Umsetzung sich folgendermaßen als chemische Reaktion formulieren läßt:

$$CdTe + HgSe \longrightarrow CdSe + HgTe,$$

muß ein Phasendiagramm dieser vier Komponenten jeden

Teilschritt der doppelten Umsetzung als mögliche Vierkomponenten - Mischphasenbildung enthalten. D.h. in diesen Vierkomponenten - Phasendiagrammen läßt sich der"Reaktionsweg" der doppelten Umsetzung über die möglichen Mischphasen verfolgen, wobei die Phasengrenzen mit ihren Konzentrationssprüngen als Vierkomponenten - Mischungslücken auftreten.

Ein Phasendiagramm eines quaternären Systems - bei konstantem Druck und konstanter Temperatur - kann mit einem gleichseitigen Tetraeder, an dessen Eckpunkten sich die reinen Elemente Cd,Hg,Se und Te befinden, dargestellt werden.



Auf den Mittelpunkten von vier Tetraederkanten liegen die Phasen der stöchiometrischen Zusammensetzungen CdSe, CdTe, HgTe und HgSe. Diese vier Punkte des Tetraeders bilden gleichzeitig die vier Eckpunkte eines Quadrates. Letzteres wird in die Papierebene abgebildet und dient als Phasendiagramm der Komponenten CdSe, CdTe, HgSe und HgTe (Abb.24). Abweichungen von der Stöchiometrie, wie sie speziell beim HgSe absichtlich erzeugt werden, haben auf die äußere Form des Vierkomponenten - Phasendiagramms aus folgenden Gründen nur geringen Einfluß:
Das HgSe(Hg) liegt im dreidimensionalen Phasendiagramm i.a.nicht genau auf der (Hg - Se) - Kantenmitte des Tetraeders, sondern längs der Kante etwas zum Hg - Endpunkt derselben verschoben; das HgSe(Se) liegt ebenso etwas zum

Abb.24:
Reaktionswege der doppelten Umsetzung mit HgSe(Hg)(——) bzw. HgSe(Se)(·····) in einem Vierkomponenten-Phasendiagramm, mit den Mischungslücken an den Phasengrenzen 1 und 2

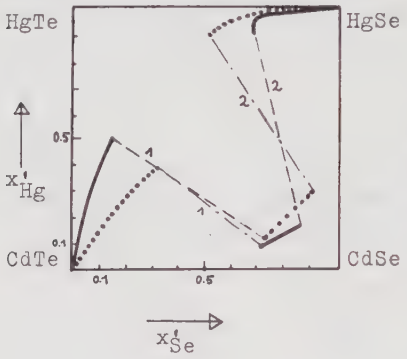


Abb.24a:
Temperatur: 450°C
Temperzeit: 120 min
$x'_{Hg,Se}$ = Molenbruch bezogen auf das Kationen- bzw. Anionenteilgitter.

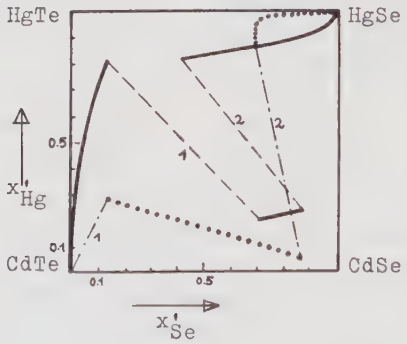


Abb.24b:
Temperatur: 500°C
Temperzeit: 50 min

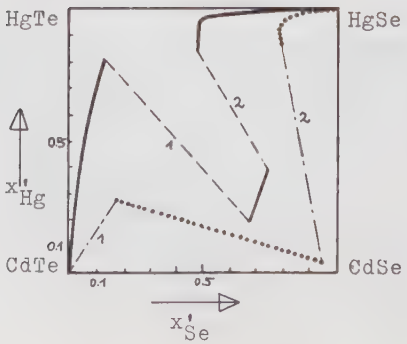


Abb.24c:
Temperatur: 550°C
Temperzeit: 30 min

Se - Endpunkt der Kante verschoben - vergleiche obige Abbildung.
Weil diese Abweichungen von der stöchiometrischen Lage i.a. aber sehr gering sind (<1% nach /6/),behält das Vierkomponenten - Phasendiagramm praktisch seine quadratische Gestalt bei.
Jedoch hat sich gezeigt, daß selbst diese geringen Abweichungen von der Stöchiometrie des HgSe die Lage der Reaktionswege und der Mischungslücken stark beeinflussen (Abb.24).

Langs der Kanten des Phasendiagramms können die Mischungsverhältnisse der möglichen quasibinären Systeme (Hg(Se,Te) u.s.w.), die z.B. bei der reinen Kationen- oder Anionen-interdiffusion auftreten, festgehalten werden.
Die Daten für die Mischungslücken und Reaktionswege werden aus den Molkonzentrationsprofilen entnommen, wobei zu beachten ist, daß die Konzentrationsangaben in den Konzentrationsprofilen sich auf das Gesamtgitter der jeweiligen Mischphasen beziehen ($x_{Se} + x_{Te} = 0,5$ bzw. $x_{Cd} + x_{Hg} = 0,5$), während in den Phasendiagrammen Molkonzentrationen angegeben sind, die sich auf die Kationen- bzw. Anionenteilgitter der einzelnen Mischphasen beziehen ($x'_{Se} + x'_{Te} = 1$ bzw. $x'_{Cd} + x'_{Hg} = 1$). Wegen der beiden letztgenannten Beziehungen genügt es, in den Phasendiagrammen x'_{Se} und x'_{Hg} anzugeben.

In den Abbildungen 24a,b,c sind die Reaktionswege im Phasendiagramm bei 450°, 500° und 550°C für die doppelte Umsetzung mit HgSe(Hg) und HgSe(Se) wiedergegeben. Die eingezeichneten Reaktionswege sind den Konzentrationsprofilen in Abb.17, 19, 21, 29, 31 und 33 entnommen.

III.Doppelte Umsetzung zwischen CdTe und HgSe(Se)

Bei der doppelten Umsetzung zwischen CdTe und Hg - gesättigtem HgSe ist die Anioneninterdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang für das Schichtdickenwachstum. Wenn man das HgSe mit Se sättigt, also die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung auf die Se - Seite des Phasendiagramms verschiebt, dann hat dies, wie bereits früher

erwähnt, Einfluß auf die Anionendiffusion in der doppelten Umsetzung.

1. Experimentelles und Meßergebnisse

Die Herstellung des HgSe(Se) erfolgt wie in B I 3 berichtet. Im übrigen wird experimentell genauso verfahren wie bei der doppelten Umsetzung mit HgSe(Hg).
Insbesondere die Gasatmosphäre in den Glasampullen besteht wieder aus 100 Torr Argon. Es ist nicht notwendig, die doppelte Umsetzung wegen des HgSe(Se) in Selendampf stattfinden zu lassen, denn wie in /6/ gezeigt wird, besitzt die Gasphase über HgSe(Se) praktisch dieselbe Zusammensetzung wie die Festphase ($p_{Se} \approx p_{Hg} \approx 0{,}2$ at), so daß keine Gefahr besteht, daß sich die Unstöchiometrie des HgSe(Se) verändern könnte.

a. Diskussion der Konzentrationsprofile

Doppelte Umsetzung bei 400°C nach 16 Stunden (Abb.25,26)

Aus dem Verlauf des Linescanning - Profiles (Abb.25) läßt sich nur eine Phasengrenze sicher feststellen (Abb.26). Eine zweite Phasengrenze scheint nicht vorzuliegen, da die Te- und die Se - Profile keine Unstetigkeiten aufweisen (Abb.25).

Doppelte Umsetzung bei 450°C nach 120 min (Abb.27,28a,29)

Es existieren zwei Phasengrenzen (Abb.28a,27) und damit drei Phasen: I, II und III. Die Reaktionszone ist etwas breiter als bei der Reaktion mit HgSe(Hg), unter sonst gleichen Bedingungen (Abb.19); die Selen - Randkonzentration der Phase I (Abb.29) steigt auf einen höheren Wert an, entsprechend fällt Te weiter ab. Als weiterer Unterschied zur Reaktion mit HgSe(Hg) ist der Kationenkonzentrationsgradient in Phase II etwas größer.
Die Eindringtiefe des Selens ins CdTe beträgt etwa 15 µm und reicht soweit wie das Hg.
Insgesamt kann festgestellt werden, daß zwar die Anionendiffusion in der doppelten Umsetzung durch die Se - Dotierung

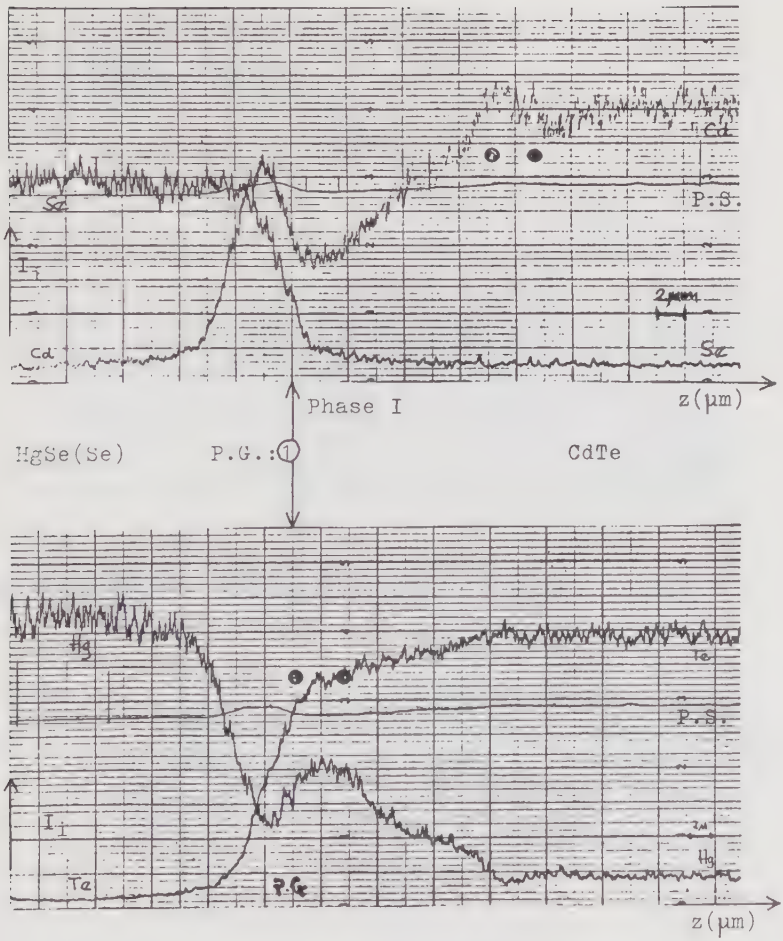


Abb.25: Linescanning - Profile der doppelten Umsetzung mit HgSe(Se) bei 400°C nach 16 Stunden
P.G.: Phasengrenze, $I_i = I_{CdL_\alpha}, I_{HgL_\alpha}, I_{SeK_\alpha}, I_{TeL_\alpha}$
P.S. = Probenstrom

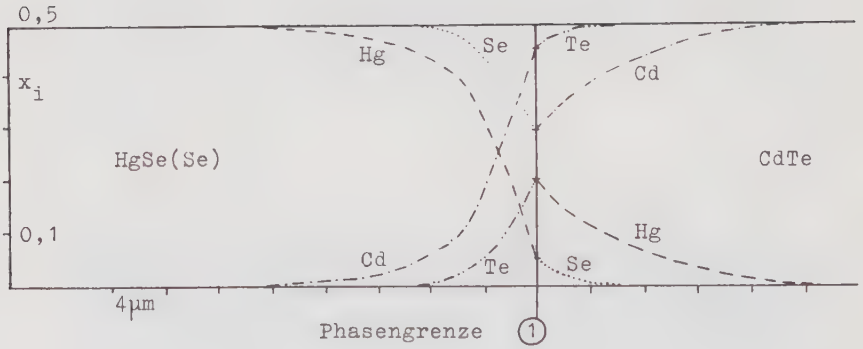


Abb.26: Verlauf der Molkonzentrationen der doppelten Umsetzung mit HgSe(Se) bei 400°C nach 16 Stunden
x_i = auf alle 4 Komponenten i = Cd,Hg,Se,Te bezogener Molenbruch

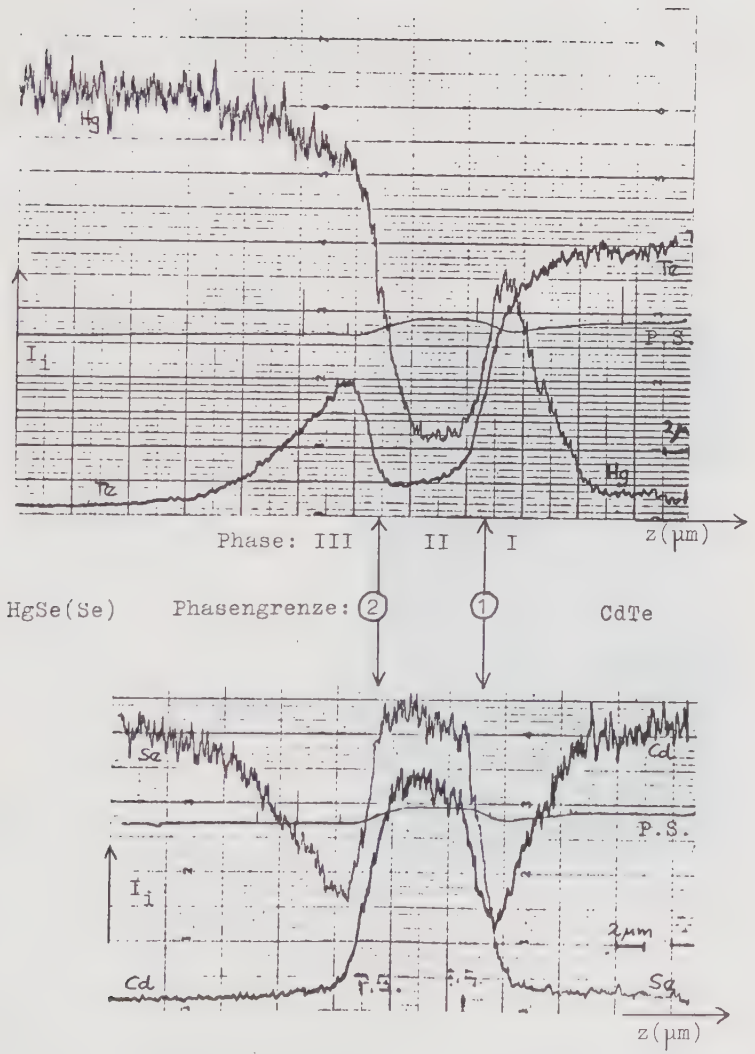
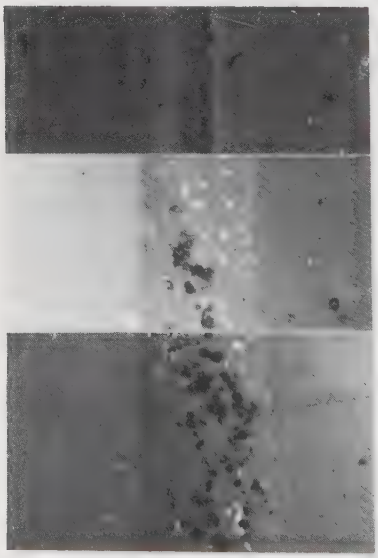


Abb.27: Linescanning - Profile der doppelten Umsetzung mit HgSe(Se) bei 450°C nach 60 min
P.S. = Probenstrom, $I_i = I_{CdL_\alpha}, I_{HgL_\alpha}, I_{SeK_\alpha}, I_{TeL_\alpha}$

Abb.28: Mikroskopaufnahmen der Reaktionszonen der doppelten Umsetzung zwischen CdTe und HgSe(Se)
Vergrößerung: 600-fach; 6mm ≙ 10um

HgSe(Se) CdTe



HgSe(Se) CdTe

Abb.28a:
Reaktionstemperatur T = 450°C
Temperzeit t = 60 min

Abb.28b:
T = 500°C
t = 50 min

Abb.28c:
T = 550°C
t = 30 min

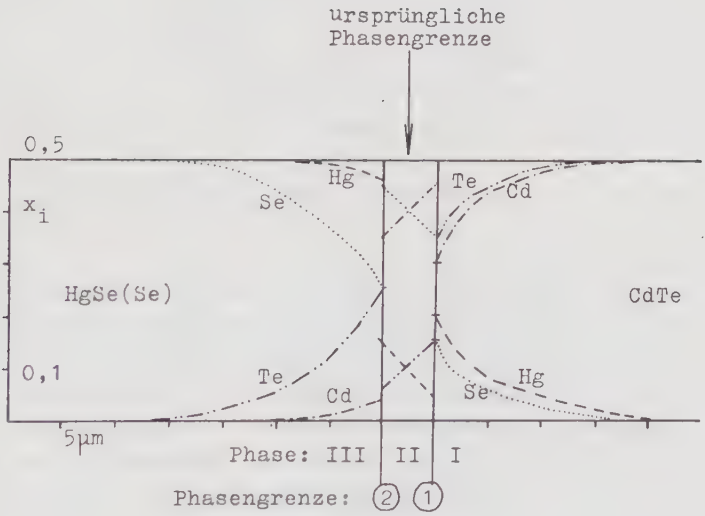


Abb.29: Molkonzentrationsprofile der doppelten Umsetzung mit HgSe(Se) bei 450°C nach 120 min.
x_i = auf alle 4 Komponenten i = Cd,Hg,Se,Te bezogener Molenbruch

des HgSe sowohl in Phase I als auch in Phase III stark zugenommen hat, daß sich dadurch am Diffusionsmechanismus gegenüber Hg - Dotierung aber nichts wesentliches geändert hat.

Doppelte Umsetzung bei 500°C nach 50 min (Abb.28b,30,31)

Durch Vergleich der Abbildung für Hg - Dotierung (Abb.19) mit der für Se - Dotierung (Abb.31) ergibt sich, daß im Gegensatz zu niedrigeren Temperaturen, die Se - Dotierung des HgSe den Reaktionsmechanismus bei 500°C offenbar völlig verändert hat. Denn erstens hat sich die Mischungslücke der Phasengrenze 1 verändert (Abb.19,24), - die Mischungslücke bei Phasengrenze 2 ist gleichgeblieben - zweitens erfolgt in Phase II eine Bergaufdiffusion der Kationen, d.h. der Kationenstrom ist dem Konzentrationsgefälle entgegengerichtet, und drittens ist die Breite der Phase II auf das vierfache gewachsen.
Die Randkonzentrationen der Phase II haben sich gegenüber Hg - Dotierung völlig verändert; bei Phasengrenze 1 hat man etwa 70% CdTe, bei Phasengrenze 2 etwa 90% CdSe; bei Phasengrenze 1 grenzt Phase II an praktisch reines CdTe, das weniger als 2% Hg und Se enthält.
In Phase III reicht das Te etwa 60 µm ins HgSe hinein, wobei über 40 µm die Anionenkonzentrationen konstant bleiben ($\approx Hg(Se_{0,7}Te_{0,3})$).
All dies deutet wieder auf eine Steigerung der Anionendiffusion durch Se - Dotierung des HgSe.

Doppelte Umsetzung bei 550°C nach 30 min (Abb.28c,32,33)

Bereits nach 30 min Temperzeit erhält man eine Reaktionszone derselben Breite wie bei 500°C nach 50 min (Abb.31,33); die Phasengrenzkonzentrationen haben sich nur unwesentlich verändert: Bei Phasengrenze 2 erhöht sich der CdSe - Gehalt von Phase II auf etwa 95%, und in Phase III beträgt die

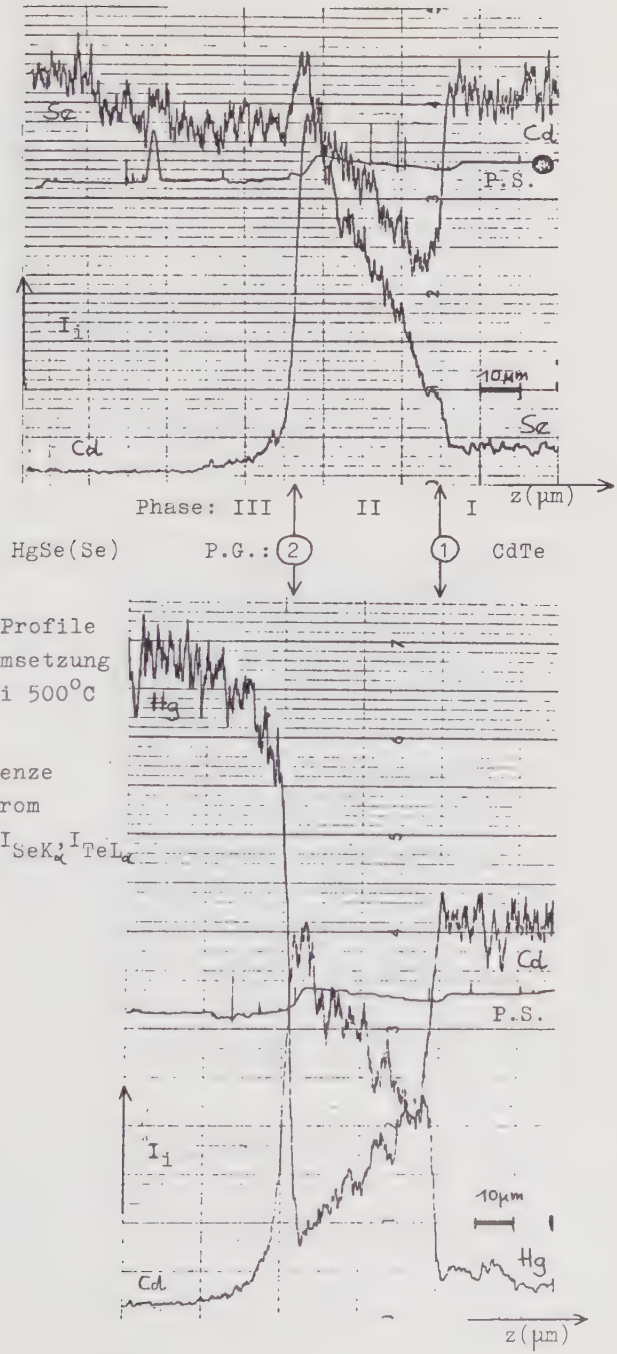


Abb.30:
Linescanning - Profile der doppelten Umsetzung mit HgSe(Se) bei 500°C nach 50 min

P.G. = Phasengrenze
P.S. = Probenstrom
$I_i = I_{CdL_\alpha}, I_{HgL_\alpha}, I_{SeK_\alpha}, I_{TeL_\alpha}$

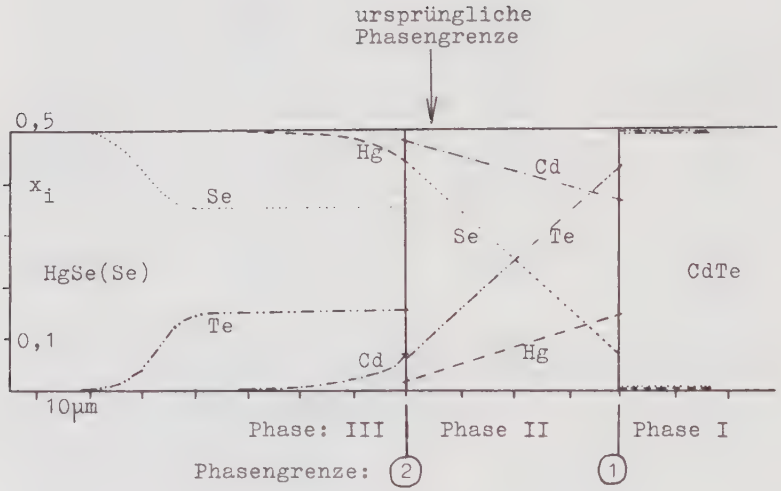


Abb.31: Molkonzentrationsprofile der doppelten Umsetzung mit HgSe(Se) bei 500°C nach 50 min.
x_i = auf alle 4 Komponenten i = Cd,Hg,Se,Te, bezogener Molenbruch

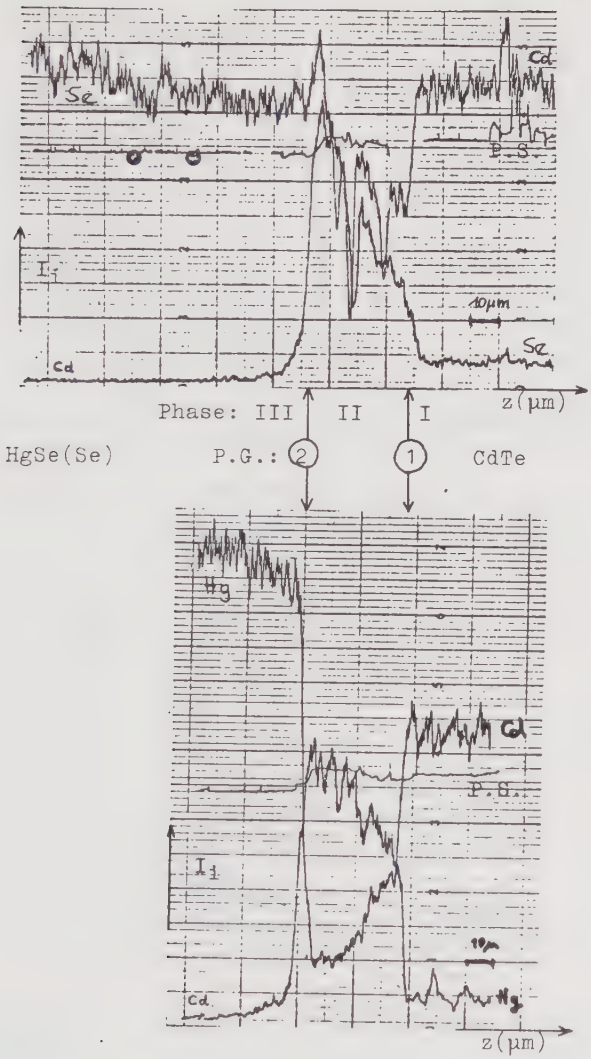


Abb.32: Linescanning - Profile der doppelten Umsetzung mit HgSe(Se) bei 550°C nach 20 min
P.G. = Phasengrenze, $I_i = I_{CdL_\alpha}, I_{HgL_\alpha}, I_{SeK_\alpha}, I_{TeL_\alpha}$
P.S. = Probenstrom

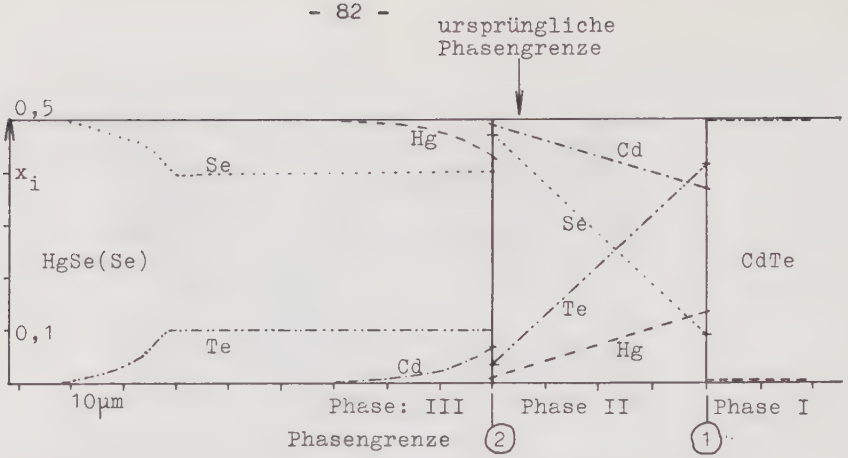


Abb.33: Molkonzentrationsprofile der doppelten Umsetzung mit HgSe(Se) bei 550°C nach 30 min.
x_i = auf alle 4 Komponenten i = Cd,Hg,Se,Te bezogener Molenbruch

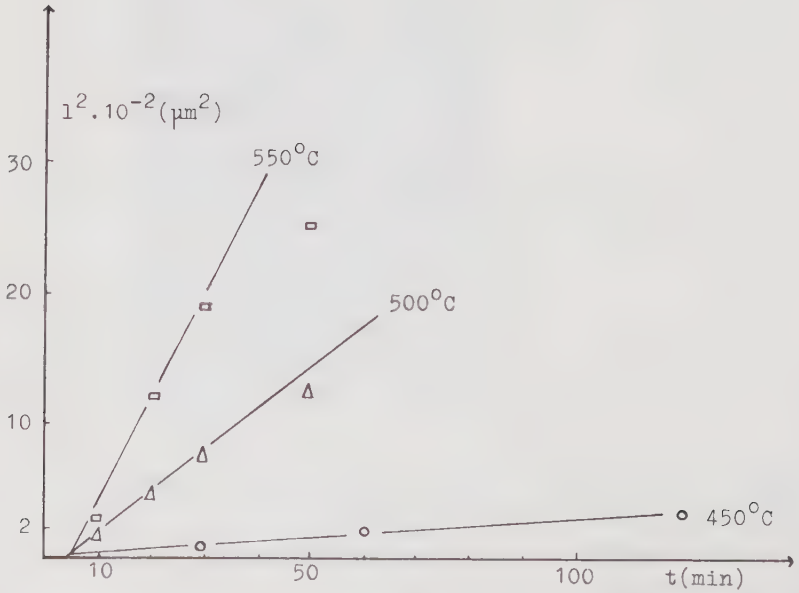


Abb.34: Parabolisches Zeitgesetz für das Wachstum der Phase II der doppelten Umsetzung mit HgSe(Se)

Te - Randkonzentration nur noch $x_{Te} = 0,1$. Vergleicht man die Profile für verschiedene Dotierungen und gleiche Temperzeiten bei 550°C (Abb.21,33), so fällt auf, daß die Phasen II ungefähr gleich breit sind, während sie noch bei 500°C sich um den Faktor vier unterschieden. Das bedeutet, daß bei 500°C die verschiedene Dotierung des HgSe die Anionendiffusion und damit die Breite der Phase II noch stark beeinflussen kann, während dies bei 550°C nicht mehr der Fall ist, da nun die Anionendiffusion in beiden Dotierungsfällen vergleichbar groß ist.
Dies führt dazu, daß die Parabelkonstanten k, die ein Maß für die Diffusionsgeschwindigkeiten sind, bei 550°C für Se - Dotierung ($k = 11.10^{-9}\left[cm^2/s\right]$) und für Hg - Dotierung ($k = 6,7.10^{-9}\left[cm^2/s\right]$) etwa gleich groß sind (Tabelle 8,9).

Die Phasen II zeigen bei 550°C bei verschiedenen Dotierungen des HgSe völlig verschiedenen Verlauf der Konzentrationen:
Bei Hg - Dotierung (Abb.21) ist zu beobachten:

1. Bergabdiffusion der Kationen
2. Geringer Anionenkonzentrationsgradient
3. Randkonzentrationen:
   Phasengrenze 1: 70% CdSe + 20% HgTe + 10% CdTe
   Phasengrenze 2: 60% CdSe + 25% HgTe + 15% HgSe

Bei Se - Dotierung (Abb.33) ist zu beobachten:

1. Bergaufdiffusion der Kationen
2. Hoher Anionenkonzentrationsgradient
3. Randkonzentrationen:
   Phasengrenze 1: 80% CdTe + 20% HgSe
   Phasengrenze 2: 95% CdSe + 5% HgTe

b.Wachstumsgesetz der Phase II bei der doppelten Umsetzung mit HgSe(Se)

In den Abbildungen 28a,b,c sind Schliffbildmikroskopaufnahmen der Reaktionszonen für drei verschiedene Temperaturen dargestellt. Die zwischen den Phasengrenzen 1 und 2 gemessenen Abstände (l in µm) sind in Tabelle 9 für verschiedene Temperzeiten zusammengestellt.

Tabelle 9

	450°C	500°C	550°C
min			
10		13±1	16±1
20		23±2	35±2
30	4±1	28±2	44±2
50		36±2	50±4
60	8±2		
120	9±2		
k [cm^2/s]	$1,3.10^{-10}$	5.10^{-9}	$1,1.10^{-8}$

Trägt man in einem Diagramm (Abb.34) l^2 gegen t auf, so liegen für gewisse Zeitintervalle die Meßpunkte auf einer Geraden, d.h. man erhält ein parabolisches Zeitgesetz (31) für das Wachstum von Phase II mit den Parabelkonstanten k (Tabelle 9).
Diese haben stets (außer bei 550°C) größere Werte als die Parabelkonstanten bei Hg - Dotierung (Tabelle 8). Das bedeutet, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der Phase II bei Se - Überschuß des HgSe größer ist als bei Hg - Überschuß des HgSe.
Bei 550°C sind die k - Werte für beide Dotierungen etwa gleich groß, was bedeutet, daß auch die Wachstumsgeschwindigkeiten der Phasen II etwa gleich groß sind. Daraus kann gefolgert werden, daß bei 550°C durch Se - Dotierung des HgSe keine Beschleunigung der Wachstumsgeschwindigkeit mehr erreicht werden kann, wie dies bei 500°C ja noch der Fall war.

2. Modellvorstellung zum Reaktionsmechanismus der doppelten Umsetzung mit HgSe(Se)

Der durch die Überlagerung von Anionen- und Kationendiffusion gekennzeichnete Reaktionsmechanismus bei der doppelten Umsetzung mit Hg - gesättigtem HgSe (C II 2) kann im wesentlichen auch auf die doppelte Umsetzung mit HgSe(Se) übertragen werden.

Bei 450°C dürfte auf Grund der Ähnlichkeit der Konzentrationsprofile (Abb.19,29) sowieso der Reaktionsmechanismus für beide Dotierungsarten derselbe sein.

Für 500°C und 550°C muß jedoch das in C II 2 aufgestellte Modell für den Reaktionsmechanismus modifiziert werden unter Berücksichtigung der starken Anioneninterdiffusion: Bei reiner Anioneninterdiffusion würde nach Modell 2 auf Seite 40 nur eine Phasengrenze existieren. In dem zur Diskussion stehenden Fall in Abb.31 und 33 ist die Anioneninterdiffusion zwar sehr stark, aber die Kationeninterdiffusion kann noch nicht vernachlässigt werden. Phasengrenze 2 fällt fast mit dem Ort der ursprünglichen Phasengrenze zusammen, während Phasengrenze 1, im Vergleich zum Abstand zwischen Phasengrenze 2 und der ursprünglichen Phasengrenze (5 µm), weit von der ursprünglichen Phasengrenze entfernt liegt (55 µm). Es wird praktisch Phasengrenze 1 durch die starke Anionendiffusion ins CdTe hineingetrieben (von der ursprünglichen Phasengrenze weg), während Phasengrenze 2 wegen der geringen Kationendiffusion kaum von der ursprünglichen Phasengrenze wegwandert (ins HgSe hinein).

Die in Phase II stattfindende Bergaufdiffusion der Kationen rührt vermutlich ebenfalls von der die Kationendiffusion überwiegenden Anionendiffusion her.
Eine atomistische und phänomenologische Deutung dieser Bergaufdiffusion wird im nächsten Kapitel durchgeführt.

Im Diffusionsnormalfall folgt der Teilchenstrom (Stromdichte j) dem Teilchenkonzentrationsgefälle, d.h. grad x und j haben entgegengesetztes Vorzeichen. Außerdem gilt das 1. Ficksche Gesetz:

$$(32) \qquad j = - D^{x}.\text{grad } x \ ,$$

wobei D^{x} i.a. eine positive Größe darstellt.
Wenn nun der Fall eintritt, daß j und grad x dasselbe Vorzeichen haben (Bergaufdiffusion), dann muß nach (32) D^{x} einen negativen Wert annehmen.
Im folgenden soll gezeigt werden, daß der Fall gleicher Vorzeichen für j und grad x möglich ist, d.h. daß unter bestimmten Bedingungen negative Diffusionskoeffizienten möglich sind.

I. Phänomenologische Betrachtung

1. Einfluß des Konzentrationsverlaufes auf die Diffusion

Die freie Enthalpie G einer Phase, die i Komponenten enthält (Molenbruch x_i), ändert sich durch Änderung ihrer Zusammensetzung folgendermaßen (nach /17/):

$$(33) \qquad dG_{p,T} = \sum_{i} \mu_i . dx_i \ .$$

μ_i ist das chemische Potential der Komponente i mit:

$$(34) \qquad \mu_i = \mu_{io} + RT \ln(x_i . f_i)$$

f_i ist der Aktivitätskoeffizient.
Thermodynamisches Gleichgewicht in einem einphasigen System herrscht dann, wenn jedes μ_i dieser Phase konstant ist. Ist dies nicht der Fall, dann erfolgt ein Ausgleich der μ_i durch Diffusion. Ein Unterschied der μ_i an zwei verschiedenen Stellen muß aber nicht mit einem Konzentrationsunterschied verbunden sein (53a). Umgekehrt muß ein Konzentrationsunterschied nicht mit einem Unterschied der μ_i verbunden sein. Die Ursache der Diffusion ist also primär der Gradient der chemischen Potentiale. Dabei kann der Konzentrationsgradient gegen oder mit dem Diffusionsstrom verlaufen oder Null sein (wie z.B. in C I).
So betrachtet ist eine Bergaufdiffusion nur die Folge spezieller Ausgangsbedingungen der diffundierenden Partner (vergleiche (47) und (51)).

2. Negative Diffusionskoeffizienten (nach /17/)

Die Abnahme der freien Enthalpie (pro Mol) des Systems durch Verschiebung von 1 Mol der Komponente i um die Strecke dz beträgt:

$$dG = d\mu_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial z} dz = \mathrm{grad}\mu_i . dz$$

Dabei wirkt auf ein Atom die treibende Kraft F_i

$$F_i = N^{-1}\left(-\frac{dG}{dz}\right) = -(1/N).\mathrm{grad}\mu_i$$

N = Loschmidtsche Zahl

Die mittlere Driftgeschwindigkeit v_i ist:

$$v_i = B_i . F_i = -(B_i/N).\mathrm{grad}\mu_i$$

B_i = Beweglichkeit der Komponente i

Der Massenfluß j $\left[\text{Atome}.(\text{Fläche}.\text{Zeit})^{-1}\right]$ ist:

(35) $$j_i = n_i . v_i = -\frac{n_i . B_i}{N} \mathrm{grad}\mu_i$$

n_i = Zahl der Atome i pro Einheitsvolumen
$n_i = x_i . A$, A = Gesamtatomzahl pro Einheitsvolumen

Für reale Mischungen wird das chemische Potential nach (34) angesetzt zu:

$\mu_i = \mu_{io} + RT.\ln (x_i.f_i)$

Aus (34) und (35) erhält man:

$$(36) \qquad j_i = - A.B_i.kT \left[1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln x_i} \right] \text{grad } x_i .$$

Durch Vergleich mit (32) findet man:

$$(37) \qquad D_i = A.B_i.kT \left[1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln x_i} \right] .$$

Der Ausdruck in eckigen Klammern wird allgemein als thermodynamischer Faktor bezeichnet.

Aus (37) folgt, daß ein negativer Diffusionskoeffizient möglich ist, wenn der Ausdruck in eckigen Klammern negativ ist, d.h. wenn

1. der Aktivitätskoeffizient f_i konzentrationsabhängig ist und wenn

2. $\left(\partial \ln f_i / \partial \ln x_i \right) < 0$, mit $\left| \partial \ln f_i / \partial \ln x_i \right| > 1$.

Wegen $\partial \ln f_i / \partial \ln x_i = (x_i.\text{grad } f_i)/(f_i.\text{grad } x_i)$ ergibt sich für die 2. Bedingung:

$$\text{grad } f_i / \text{grad } x_i < 0 \text{ mit } \left| \text{grad } f_i \right| > \frac{f_i}{x_i} \left| \text{grad} x_i \right| .$$

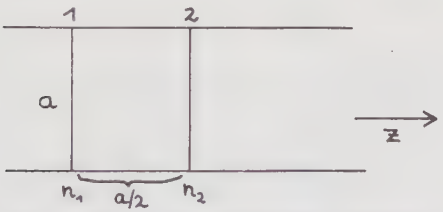
Wenn also experimentell Bergaufdiffusion festgestellt wird, dann bedeutet dies phänomenologisch, daß grad f_i und grad x_i entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen müssen.

II. Atomistische Betrachtung der Bergaufdiffusion

Da die Bergaufdiffusion bei der doppelten Umsetzung nur stattfindet, wenn selendotiertes HgSe verwendet wird, ist anzunehmen, daß die durch diese Dotierung verursachte gesteigerte Anionendiffusion eine der Voraussetzungen für die Kationenbergaufdiffusion ist. Und zwar wird im folgenden angenommen, daß sich ein Kationenleerstellengradient ausgebildet hat (Begründung D III), der die Entstehung

negativer Diffusionskoeffizienten ermöglicht.
Die folgenden Überlegungen werden für kubisch flächenzentrierte Gitter durchgeführt, da die an der doppelten Umsetzung beteiligten Substanzen Gitterstrukturen mit kubisch flächenzentrierten Kationen- bzw. Anionenuntergittern aufweisen.

In einem kubisch flächenzentrierten Gitter (Kationenuntergitter) - 12 nächste Nachbarn, Gitterkonstante a - sei n_1 die Zahl der Teilchen pro cm^3 auf der Ebene 1, n_2 auf der Ebene 2



Da vier der zwölf nächsten Nachbarn auf Ebene 2 liegen, ist der Strom von 1 nach 2 gegeben durch (nach /3/ S.53)

(38) $$I_{12} = 4.n_1.p_{V_2}.w_{12}$$

Mit p_{V_2} = Wahrscheinlichkeit in Ebene 2 einen freien Platz zu finden

$p_{V_2} = N_{V_2}$ = Bruchteil leerer Plätze V_2

w_{12} = Sprungfrequenz eines Atoms der Ebene 1 für den Sprung in irgendeine benachbarte Leerstelle

Für den Strom von 2 nach 1 gilt:

(39) $$I_{21} = 4.n_2.p_{V_1}.w_{21}$$

p_{V_1} = Wahrscheinlichkeit in Ebene 1 einen freien Platz zu finden

$p_{V_1} = N_{V_1}$ = Bruchteil der vorhandenen leeren Plätze

Daraus ergibt sich für den resultierenden Strom

(40) $$I = I_{12} - I_{21} = 2.a.w \left[c_1.N_{V_2} - c_2.N_{V_1}\right]$$

Wobei: $n_i = (a/2).c_i$
c_i = Teilchen pro cm^2 im Bereich der Ebene i
$w := w_{12} = w_{21}$ (konzentrationsunabhängige Sprungfrequenz)

Nun wird angenommen, daß sich die Leerstellenkonzentration N_V und die Konzentration der Atome (c) linear mit dem Ort (z) im Gitter ändern:

$$(41) \qquad N_V = z.\text{grad } N_V + N_o$$

$$(42) \qquad c = z.\text{grad } c + c_o$$

Für z = 0 wird $N_V = N_o$ und $c = c_o$.
Setzt man (41) und (42) in (40) ein, so folgt:

$$(43) \qquad I = - a^2.w \left[N_o - \left(\frac{\text{grad } N_V}{\text{grad } c}\right).c_o \right] \text{grad } c$$

Der Faktor vor grad c wird, wie üblich, als Diffusionskoeffizient bezeichnet, und zwar in diesem Fall als "Tracerdiffusionskoeffizient in einem Leerstellengradienten" (D_T):

$$(44) \qquad D_T = a^2.w \left[N_o - \frac{\text{grad } N_V}{\text{grad } c} .c_o \right]$$

Diskussion der Gleichung (44):
1. Fall: Bergabdiffusion
d.h. $D_T > 0$ und grad $c < 0$

Diese beiden Bedingungen sind nach (44) erfüllt, wenn
(a) grad $N_V < 0$ und $\dfrac{c_o.\text{grad } N_V}{\text{grad } c} < N_o$

also

$$(45) \qquad 0 < \frac{\text{grad } N_V}{\text{grad } c} < \frac{N_o}{c_o}$$

und wenn (b) grad $N_V > 0$ d.h.

$$(46) \qquad - \infty < (\text{grad } N_V)/(\text{grad } c) < 0$$

Der Diffusionsnormalfall bei einem Leerstellenkonzentrationsgradienten tritt also immer dann ein, wenn dieser Gradient dem Gradienten der Elementkonzentration entgegengerichtet ist (46) oder wenn beide Gradienten gleichgerichtet sind, jedoch mit der einschränkenden Bedingung (45).

2. Fall: Bergaufdiffusion

D.h. $D_T < 0$ und $\text{grad}c > 0$

Dies ist nach (44) erfüllt, wenn gilt:

(47) $$\text{grad } N_V > (N_o/c_o).\text{grad}c > 0$$

Bergaufdiffusion in einem Leerstellenkonzentrationsgradienten findet also statt, wenn grad N_v dem grad c gleichgerichtet ist - mit der einschränkenden Bedingung (47).

In dem konkreten Fall der Kationenbergaufdiffusion in der Phase II (Abb.30,31,32,33) dürfte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Bergaufdiffusion die Diffusion des Hg sein:
Da Phase II bis zu 90% CdSe enthält, liegt hier für das Cd sicher keine kovalente Bindung vor, denn die Ionizität des Cd in CdSe betragt +0,55 (/18/). Wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, muß bei einer Ionizität, die zwischen kovalenter und polarer Bindung liegt, $r_{Cd} < r_{Hg}$ sein:

	ion.	kov.
r_{Cd} [Å]	0,97	1,48
r_{Hg} [Å]	1,1	1,48

Da Hg in Phase II größer ist als Cd, dürfte Hg weniger leicht beweglich sein als Cd, also dürfte die Hg-Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang bei der Kationeninterdiffusion in Phase II sein. In Abb.31,33 ist grad $c_{Hg} > 0$, und da Hg bergaufdiffundiert, muß nach (47) auch grad $N_V > 0$ sein. Aus denselben Abbildungen folgt, daß grad $c_{Cd} < 0$ (grad c_{Cd} = = grad$(1 - c_{Hg})$ = - grad c_{Hg}). Aus grad $N_V > 0$ und grad $c_{Cd} < 0$ folgt nach (46), daß der Cd-Tracerdiffusionskoeffizient D^T_{Cd} positiv ist. D^T_{Cd} und D^T_{Hg} werden durch den Interdiffusionskoeffizienten D^C (19) verknüpft, der mit $c_i = x_i.M_i(x_1M_1+x_2M_2)^{-1}$

umgeformt ergibt:

$$(48)\quad D^c = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{M_1 M_2}\left(D_1^T \cdot M_1 \cdot x_2 + D_2^T \cdot M_2 \cdot x_1 \right)$$

$$M_1 = M_{CdTe}\,, \quad 1,2 = Cd,\ Hg$$
$$M_2 = M_{HgSe}$$

Für $D_{Hg}^T < 0$ wird aus (48):

$$(49)\quad D^c = \frac{x_{Cd} \cdot M_1 + x_{Hg} \cdot M_2}{M_1 \cdot M_2}\left(D_{Cd}^T \cdot M_1 \cdot x_{Hg} - \left| D_{Hg}^T \right| \cdot M_2 \cdot x_{Cd} \right)$$

Damit (49) negativ wird, muß gelten:

$$(50)\quad x_{Hg} < \frac{\left| D_{Hg}^T \right|}{D_{Cd}^T} \cdot \frac{M_{HgSe}}{M_{CdTe}} \cdot x_{Cd} = 1,2 \cdot \frac{\left| D_{Hg}^T \right|}{D_{Cd}^T} \cdot x_{Cd} \approx \frac{\left| D_{Hg}^T \right|}{D_{Cd}^T} \cdot x_{Cd}$$

Da die Hg - Diffusion als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang angesehen wird, muß gelten
$\left| D_{Hg}^T \right| < D_{Cd}^T$, womit aus (50) folgt:

$$(51)\quad x_{Cd} < x_{Hg} \qquad \text{bzw. da } x_{Hg} = 0,5 - x_{Cd}:$$
$$x_{Hg} < 0,25 \text{ und } x_{Cd} > 0,25$$

Diese Ungleichung stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein, denn wie aus den Abbildungen 31 und 33 hervorgeht, verläuft in Phase II x_{Hg} zwischen $x_{Hg}^{①} \approx 0,15$ und $x_{Hg}^{②} \approx 0,01$ und x_{Cd} zwischen $x_{Cd}^{①} \approx 0,37$ und $x_{Cd}^{②} \approx 0,49$; also ist stets $x_{Hg} < 0,25$ und $x_{Cd} > 0,25$ erfüllt.

Gleichung (51) ist die Bedingung dafür, daß bei der Kationeninterdiffusion neben dem Hg auch das Cd bergaufdiffundiert.

III. Ausbildung eines Kationenleerstellenkonzentrations-gradienten

Es soll nun eine Möglichkeit aufgezeigt werden, wie entsprechend (47) ein Leerstellengradient $\mathrm{grad}N_V$ entstehen kann, der dasselbe positive Vorzeichen hat wie $\mathrm{grad}c_{Hg}$.

Die im Vergleich zur Hg-Dotierung gesteigerte Anionendiffusion bei Se-Dotierung bewirkt einen hohen Konzentrationsgradienten an Se in Phase II. Da nach Aven /10/S.775 in Hg-Chalkogeniden eine Antistrukturfehlordnung realisierbar ist, kann man sich vorstellen, daß das Se vorhandene Hg-Leerstellen (V_{Hg}) besetzt:

$$Se_{Se} + V_{Hg} = Se_{Hg} + V_{Se} \cdot$$

Diese Vernichtung von V_{Hg} erfolgt bei höheren Selenkonzentrationen eher als bei niedrigeren (Abb.31,33). Damit kann den Hg-Leerstellen ein Konzentrationsgradient aufgezwungen werden, der das entgegengesetzte Vorzeichen von grad c_{Se} hat, so daß grad $c_{Se} < 0$ und grad $N_{V_{Hg}} > 0$, während grad $c_{Hg} > 0$ (vergleiche Abb.31,33).

E. Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Diffusions- und Reaktionsmechanismen der doppelten Umsetzung zwischen CdTe- und HgSe-Pulverpreßlingen (8 to/cm^2) mit Hilfe der Mikrosonde untersucht.
Hierfür ist es zunächst notwendig, Interdiffusionsmessungen an den bei dieser doppelten Umsetzung eventuell beteiligten Mischphasen (Cd,Hg)Se, (Cd,Hg)Te und Hg(Se,Te) vorzunehmen. Aus den Linescanning - Profilen werden die Interdiffusionskoeffizienten und ihre Konzentrationsabhängigkeit in den genannten Mischphasen nach dem Broeder - Verfahren gewonnen, und zwar für das Temperaturintervall 400°C bis 550°C, in dem auch die doppelte Umsetzung untersucht wird.
Aus der Temperaturabhängigkeit der Interdiffusionskoeffizienten $D(c) = D_o(c).\exp(-\Delta Q(c)/RT)$ können sowohl die Aktivierungsenthalpien der Diffusion $\Delta Q(c)$, als auch die präexponentiellen temperaturunabhängigen Faktoren $D_o(c)$ bestimmt werden. Es zeigt sich, daß $D(c)$, $\Delta Q(c)$ und $D_o(c)$ sich teilweise stark mit der Zusammensetzung der Mischphasen ändern.

Nach einigen Kriterien, die sich an Arbeiten von H.Huntington et al./9/ und C.Zener /8/ anlehnen, ist es möglich, aus den Werten für $\Delta Q(c)$ und $D_o(c)$ Aussagen über die Diffusionsmechanismen und deren Änderungen mit Temperatur und Zusammensetzung der Mischphasen zu machen. Mit großer Wahrscheinlichkeit finden folgende Diffusionsmechanismen in folgenden Systemen statt:

1. (Cd,Hg)Te
   Temperaturintervall: 350°C - 550°C

(a) $T < 500°C$:
   Diffusion über schnelle Wege (high diffusivity paths) im Konzentrationsintervall $0 < c_{CdTe} < 1$

(b) $T > 500°C$:
   Diffusion über schnelle Wege für $0,5 \leq c_{CdTe} < 1,0$
   Volumendiffusion (Leerstellendiffusion) für $0 < c_{CdTe} < 0,5$

2. Hg(Se,Te)
   Temperaturintervall: 350°C - 500°C
   Volumendiffusion (Leerstellendiffusion) für $0,5 < c_{HgTe} \leq 1$
   Volumendiffusion (Zwischengitterdiff.) für $0 \leq c_{HgTe} < 0,5$

3. (Cd,Hg)Se
   Temperaturintervall: 400°C - 550°C
   Volumendiffusion (Zwischengitterdiff.) für $0 \leq c_{CdSe} < 0,2$
   Diffusion über schnelle Wege für $0,2 < c_{CdSe} \leq 1$

Ferner wird durch Vergleich der ungefähren Breiten der Diffusionszonen der drei Systeme festgestellt, daß ab T = 450°C die Wachstumsgeschwindigkeiten der Diffusionszonen im Anioneninterdiffusionssystem Hg(Se,Te) wesentlich größer sind, als in den beiden Kationeninterdiffusionssystemen (Cd,Hg)Se und (Cd,Hg)Te.

Der einfachste mögliche Fall der doppelten Umsetzung tritt ein, wenn nur reine Kationeninterdiffusion stattfindet. Gerade dieser Fall ist aber nur unter speziellen experimentellen Voraussetzungen möglich:
Bei der doppelten Umsetzung zwischen $(Cd_{0,5}Hg_{0,5})Se$ und $(Cd_{0,5}Hg_{0,5})Te$ bei 400°C ist die Anioneninterdiffusion so stark gebremst, daß nur Kationendiffusion stattfinden kann. Man findet die folgende Zusammensetzung der Reaktionszone mit <u>einer</u> Phasengrenze:

$$(Cd_{0,5}Hg_{0,5})Se\text{-}CdSe \;\big|\; HgTe\text{-}(Cd_{0,5}Hg_{0,5})Te$$
Phasengrenze

Diese quasibinäre doppelte Umsetzung läßt sich in etwa theoretisch erfassen. Es wird, bei Annahme thermodynamischen Gleichgewichtes an der Phasengrenze, nach dem Massenwirkungsgesetz aus den Phasengrenzkonzentrationen der diffundierenden Elemente die Gleichgewichtskonstante für den Kationenaustausch an der Phasengrenze bestimmt und hieraus die Standardaffinität $A^{\circ} = 10,4 \pm 2,0$ [kcal/mol] für diesen Vorgang bestimmt.
Dieser Wert wird mit der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R

$\Delta G_R = -9{,}1 \left[\text{kcal/mol}\right]$ für die doppelte Umsetzung, die aus Literaturdaten bestimmt werden kann, verglichen.
Außerdem wird eine Beziehung angegeben, die es erlaubt, den Verlauf des Konzentrationsprofiles des Hg - bei reiner Kationeninterdiffusion - theoretisch zu berechnen, wenn man die Interdiffusionskoeffizienten D(c) in den Systemen (Cd,Hg)Te und (Cd,Hg)Se kennt und wenn die Gleichgewichtskonstante aus Literaturdaten berechnet werden kann.

Im allgemeinen aber überlagern sich bei der doppelten Umsetzung die Anionen- und die Kationendiffusion. Der Anteil der Anionen- bzw. der Kationendiffusion an der gesamten Reaktion kann durch Sättigung des HgSe mit Hg oder Se beeinflußt werden. Bei der doppelten Umsetzung mit HgSe(Se) wird die Anionendiffusion (für $T < 550^{\circ}C$) beschleunigt; bei der doppelten Umsetzung mit HgSe(Hg) sind Anionen- und Kationendiffusion für $T < 550^{\circ}C$ etwa gleich groß.
Im letzteren Fall kann man aus den Linescanning - Profilen der Elemente Cd, Hg, Se und Te bei allen Reaktionstemperaturen auf die Existenz zweier Phasengrenzen in den Reaktionszonen schließen. Diese zwei Phasengrenzen trennen drei neue Phasen, deren Zusammensetzung in Molkonzentrationsprofilen wiedergegeben ist.
Die Phasengrenzkonzentrationen geben Auskunft über die Lage von Mischungslücken des quaternären Systems (Cd,Hg)(Se,Te).

Aus der Breite der Phase II zwischen den beiden Phasengrenzen und ihrer zeitlichen Änderung bei verschiedenen Temperaturen wird ein parabolisches Zeitgesetz für das Wachstum von Phase II gefunden; außerdem läßt sich mit diesen Daten die Reaktionsaktivierungsenthalpie für die in Phase II stattfindende Reaktion bestimmen zu $\Delta Q_R = 33 \left[\text{kcal/mol}\right]$ (für $T \leqslant 500^{\circ}C$).
Vergleicht man diesen Wert mit Diffusionsaktivierungsenthalpien der Interdiffusionssysteme, dann kann der in PhaseII geschwindigkeitsbestimmende Vorgang festgestellt werden; dies ist die Anionendiffusion.

Um sich den Reaktionsmechanismus der doppelten Umsetzung klarzumachen, ist es hilfreich, wenn man den Ort der ursprünglichen Phasengrenze kennt. Dieser wird gefunden, indem man praktisch die elementspezifischen Matanoebenen für die (unstetigen) Konzentrationsprofile bestimmt. Es ergibt sich, daß der Ort der ursprünglichen Phasengrenze stets zwischen den beiden Phasengrenzen liegt.

Durch Vergleich des Verlaufes der Konzentrationsprofile an den beiden Phasengrenzen mit dem Konzentrationsverlauf an Phasengrenzen, die bei reiner Kationendiffusion bzw. Anionendiffusion entstehen, kann geschlossen werden, daß an der Phasengrenze 1 hauptsächlich eine Kationengrenzreaktion erfolgt, während an der Phasengrenze 2 in erster Linie eine Anionengrenzreaktion stattfindet.

Bei der doppelten Umsetzung mit HgSe(Se) passiert unterhalb 450°C im wesentlichen dasselbe wie bei der doppelten Umsetzung mit HgSe(Hg), nur die Anionendiffusion ist bei Se-Dotierung stärker als bei Hg-Dotierung.
Oberhalb 450°C erfolgt eine Kationenbergaufdiffusion in Phase II; an der Phasengrenze 1 entsteht eine neue Mischungslücke zwischen fast reinem CdTe und einer CdTe-reichen Mischphase.

Aus dem Wachstum der Phase II kann, genau wie vorher, ein parabolisches Zeitgesetz abgeleitet werden.

Die Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus brauchen für die doppelte Umsetzung mit HgSe(Se) nur insofern verändert zu werden, als hier die Anionen- die Kationendiffusion sehr stark überwiegt. Dies bewirkt, daß die Phasengrenze 1 wesentlich weiter vom Ort der ursprünglichen Phasengrenze entfernt liegt als die Phasengrenze 2. Die starke Anionendiffusion treibt die Phasengrenze 1 ins CdTe hinein (von der ursprünglichen Phasengrenze weg), während die Phasengrenze 2 wegen der vergleichsweise geringen Kationendiffusion kaum von der ursprünglichen Phasengrenze wegwandert.

Der Bergaufdiffusion wurde ein größeres Kapitel gewidmet, da dem Autor kein Fall bekannt ist, in dem in Festkörpern experimentell Bergaufdiffusion direkt nachgewiesen wurde. Mit Bergaufdiffusion ist ein Teilchenstrom entgegen dem Ortsgradienten der Teilchenkonzentration verbunden. Atomistisch betrachtet kann Tracerbergaufdiffusion durch einen Konzentrationsgradienten von Leerstellen, der dem Konzentrationsgradienten des Tracers gleichgerichtet ist, verursacht werden.

Literaturverzeichnis

/1/ V.Leute, "Doppelte Umsetzungen im festen Zustand", Abh. der Bayer.Akad. d. Wissensch., Neue Folge, Heft 140, München 1969

/2/ F.J.A.den Broeder, Scripta Metallurgica 2 (1969) 321

/3/ P.G. Shewmon, "Diffusion in Solids", Mc Graw-Hill Book Comp. 1963

/4/ S.R.de Groot, "Thermodyn. irrevers. Prozesse" BI Hochschultaschenbuch 18/18a S.97

/5/ R.F. Brebrick, A.J. Strauss, II - VI Semicond. Comp. Int. Conf. 1967, S.425

/6/ R.F. Brebrick, J. Chem. Phys. 43 (1965) 3846

/7/ A. Reisman, M. Berkenblit, M. Witzen, J. Phys. Chem. 66 (1962) 2210

/8/ C. Zener, J. Appl. Phys. 22 (1951) 372

/9/ H.B. Huntington, G.A. Shiru, E.S. Wajda, Phys. Rev. 99 (1955) 1085

/10/ M.Aven, J.S. Prener, "Phys. and Chem. of II - VI Comp." (1967), North - Holland

/11/ F. Bailly, C.R. Ac. Sc. Paris B 262 (1966) 635

/12/ F. Bailly, Phys. stat. sol. 25 (1968) 317

/13/ M.E. Cruceanu, N. Niculescu, C.R. Ac. Sc. Paris 261 (1965) 985

/14/ R.F. Brebrick, A.J. Strauss, J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 989

/15/ R.A. Burmeister, D.A. Stevenson, J. Electrochem. Soc. (1967) 394

/16/ J.C. Wooley, B. Ray, J. Phys. Chem. Solids 13 (1960) 151

/17/ H.G.van Bueren, "Imperf. in Crystals", North - Holland (1961) 404 ff

/18/ N.Kh. Abrikosov et al., "Semicond. Comp." Plenum Press New York 1969

/19/ A.Kalb, V. Leute, Phys. stat. sol. (a) 5 (1971) K199

Lebenslauf:

Am 9. November 1941 bin ich, Albert Kalb, als Sohn des Studienprofessors Leonhard Kalb und seiner Ehefrau Elisabeth Kalb, geb. Griebel, in Kempten geboren.

Nach vierjähriger Volksschulzeit in Kempten trat ich am 1.9.1952 in die dortige Oberrealschule ein, wo ich im Juli 1961 die Reifeprüfung bestand.

Von November 1961 bis Januar 1969 studierte ich an der Universität München in dem Hauptfach Physik und legte im Juli 1964 die Diplomvorprüfung und im Januar 1969 die Diplomhauptprüfung ab.

Am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München war ich seither mit den Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation beschäftigt.